

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 641**

51 Int. Cl.:

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/US2013/031249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13142239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13714759 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2828345**

54 Título: **Composición de cubierta dura de polimetilmetacrilato y artículo recubierto**

30 Prioridad:

22.03.2012 US 201261614297 P

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

24.03.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**CLEAR, SUSANNAH C.;
PADIYATH, RAGHUNATH;
LACHMANSINGH, GARRY W.;
STROBEL, MARK A.;
MACKEY, SONJA S. y
JING, NAIYONG**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 606 641 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

Composición de cubierta dura de polimetilmetacrilato y artículo recubierto

5 Antecedentes

Las películas poliméricas y otros sustratos son útiles en una amplia gama de aplicaciones en interiores y exteriores. Frecuentemente, es deseable que las películas y sustratos poliméricos tengan un acabado superficial que esté desprovisto de ondulaciones, arañazos y otras imperfecciones. Sin embargo, las superficies poliméricas tienen
10 tendencia a ser bastante blandas, y se rayan o estropean con facilidad. Las partículas abrasivas que entran en contacto por soplado o de otra forma pueden arañar una superficie polimérica no protegida, y las operaciones de limpieza por contacto también estropean análogamente una superficie polimérica no protegida. Para superar estas tendencias, frecuentemente se utilizan revestimientos protectores sobre películas y sustratos poliméricos. Las composiciones de revestimiento acrílicas curables por luz ultravioleta y otro tipo de radiación se pueden aplicar a algunas superficies
15 poliméricas y endurecerse para proporcionar un revestimiento protector, denominado a veces como cubierta dura.

WO 2005/040055 se refiere a una tinta de impresión para vidrio endurecida con UV y una laca de impresión para vidrio endurecible con UV y un método para imprimir un sustrato de vidrio.

20 Sumario

La presente descripción proporciona composiciones de revestimiento que se pueden aplicar a superficies poliméricas. Los revestimientos resultantes se adhieren normalmente bien a los sustratos poliméricos incluso después de su exposición a envejecimiento acelerado, lo que puede convertirlos en útiles, por ejemplo, en el campo
25 de la conversión de la energía solar. Las composiciones de revestimiento proporcionan típicamente revestimientos que son más resistentes a la abrasión que los propios sustratos poliméricos, tal como se determina por medición de la turbidez tras una evaluación de la abrasión por arena descendente. En algunas realizaciones, los artículos revestidos descritos en la presente memoria se limpian con facilidad y/o resisten la acumulación de polvo.

30 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de revestimiento. La composición de revestimiento comprende polímero o copolímero de metacrilato de metilo, monómero, y un estabilizante de la luz ultravioleta en donde el estabilizante de la luz ultravioleta es un absorbente de UV, un estabilizante de luz de amina impedida, o una combinación de los mismos.

35 El polímero o copolímero de metacrilato de metilo tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50.000 gramos por mol, tal como se determina mediante cromatografía de exclusión molecular. El monómero, que puede ser un monómero único o una mezcla de monómeros, incluye al menos uno de un diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno. El diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, y/o dimetacrilato de cicloalquileno constituye al menos 80 por ciento en peso del monómero.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un artículo que incluye un sustrato y un primer revestimiento sobre una superficie del sustrato. El primer revestimiento se obtiene endureciendo la composición de revestimiento descrita en la presente memoria. En algunas realizaciones, el artículo incluye además un segundo revestimiento dispuesto sobre el primer revestimiento. En algunas de estas realizaciones, el segundo
45 revestimiento incluye partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para fabricar un artículo. El método incluye poner en contacto una superficie de un sustrato con la composición de revestimiento descrita en la presente memoria; eliminar el disolvente orgánico, si está presente, de la composición de revestimiento; y exponer la composición de
50 revestimiento a radiación actínica para proporcionar un primer revestimiento sobre la superficie del sustrato polimérico. Típicamente, en este método, la composición de revestimiento incluye un fotoiniciador.

En algunas realizaciones, de los anteriores aspectos del artículo o método de fabricación del artículo, el sustrato es un sustrato polimérico. En algunas realizaciones, el sustrato es un sustrato termoplástico. En alguna de estas
55 realizaciones, el sustrato incluye un acrílico, un poliéster, un policarbonato, una mezcla de PVDF y PMMA, o una combinación de los mismos.

En esta solicitud, los términos como “un(os)”, “el” y “los” no hacen únicamente referencia a una entidad individual, sino que también incluyen la clase general de la que se puede utilizar un ejemplo específico con fines
60 ilustrativos. Los términos “un(os)”, “el”, y “los” se utilizan indistintamente con el término “al menos uno”. Las frases “al menos uno de” y “comprende al menos uno de” seguida de una lista hace referencia a cualquiera de los elementos de la lista y a cualquier combinación de dos o más elementos de la lista. Todos los intervalos numéricos incluyen sus extremos y los valores no enteros comprendidos entre los extremos, salvo que se indique lo contrario.

65

“Grupo alquilo”, “alquileo” y el prefijo “alq-” incluyen grupos de cadena tanto lineal como ramificada. “Alquileo” es la forma divalente de “alquilo”. Salvo que se indique lo contrario, los grupos alquilo o alquileo, en la presente memoria, tienen un máximo de 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo y cicloalquileo pueden ser monocíclicos o policíclicos y, salvo que se indique lo contrario, tienen de 3 a 10 átomos de carbono del anillo. Los grupos alquilo, alquileo, cicloalquilo, y cicloalquileo contienen solamente átomos de carbono y de hidrógeno.

El término “disolvente” se refiere a un material líquido homogéneo, que puede ser un único compuesto o una combinación de compuestos, y que puede tener o no agua, que puede disolver al menos parcialmente la composición de revestimiento descrita en la presente memoria a 25 °C.

El término “polímero” se refiere a una molécula que tiene una estructura que incluye la múltiple repetición de unidades derivada, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativamente baja.

El término “monómero” se refiere a una molécula de baja masa molecular relativa que se combina con otras, para formar un polímero, que puede ser un polímero o copolímero acrílico.

El término “acrílico” se refiere a polímeros acrílicos y metacrílicos, que pueden ser copolímeros fabricados a partir de uno o más acrilatos o metacrílicos u otros monómeros que contienen vinilo.

El resumen anterior de la presente descripción no está previsto que describa cada realización descrita o cada implementación de la presente descripción. La descripción que se ofrece a continuación muestra de un modo más concreto las realizaciones ilustrativas. Por lo tanto, se entiende que los dibujos y la descripción siguiente solo se utilizan con fines ilustrativos y no deben leerse de un modo que limitaría indebidamente el alcance de esta descripción.

Breve descripción de las figuras

La descripción se puede entender más completamente considerando la siguiente descripción detallada de varias realizaciones de la descripción junto con los dibujos que la acompañan, en los que:

La Fig. 1 es una micrografía electrónica de barrido a un aumento de 60.000x de una superficie representativa del Ejemplo 1C tras un envejecimiento acelerado;

La Fig. 2 es una micrografía electrónica de barrido a un aumento de 60.000x de una superficie representativa del Ejemplo 1D tras un envejecimiento acelerado; y

La Fig. 3 es una micrografía electrónica de barrido a un aumento de 60.000x de una superficie representativa del Ejemplo 3B tras un envejecimiento acelerado.

Descripción detallada

Un campo en el que pueden ser útiles las superficies poliméricas resistentes a la abrasión es el campo de la conversión de energía solar, en el que la luz del sol se convierte en electricidad. La tecnología de energía solar concentrada (CSP, también conocida como “energía solar de concentración”) utiliza la luz del sol dirigida a fluidos de transferencia térmica que se calientan, y cuya energía térmica se transfiere a continuación (por ejemplo, para calefacción) o se convierte en energía eléctrica (por ejemplo, mediante el uso de un generador de turbina). Los sistemas CSP utilizan típicamente lentes o reflectores para enfocar una superficie elevada de luz solar en un rayo estrecho. A continuación, la luz solar concentrada se utiliza como fuente de calor para una planta de energía convencional (por ejemplo, un generador de turbina impulsada con vapor). Los sistemas de concentración o de energía fotovoltaica concentrada (CPV) incluyen células fotovoltaicas u otros materiales fotovoltaicos que convierten la energía procedente de la luz solar en energía eléctrica. Se utilizan elementos reflectantes, refractarios, o reflectantes y refractarios para concentrar luz solar sobre los materiales o células fotovoltaicos. El uso de materiales reflectantes y/o refractivos reducen la cantidad de los materiales fotovoltaicos más caros necesarios en el sistema.

Para permitir que la conversión de energía solar sea competitiva en comparación con las fuentes de energía más tradicionales, los esfuerzos en curso buscan reducir el coste y/o mejorar la eficacia de los sistemas de conversión de energía solar. Las unidades de tipo espejo basados en películas de espejo poliméricas plateadas, en lugar de los sistemas de espejos de tipo vidrio tienen el potencial reducir el coste de sistemas instalados de campos solares en un 20% o más, pero las películas de espejo poliméricas pueden ser menos resistentes a la abrasión y menos limpiables que sus equivalentes de tipo vidrio.

La capacidad de limpiar eficazmente los reflectores y las lentes utilizadas en los sistemas de conversión de energía solar sin dañarlos es importante, porque el ensuciamiento y los arañazos de la superficie afectan negativamente a la precisión del direccionamiento de la luz desde dichos elementos. Los ejemplos de efectos adversos derivados del ensuciamiento y los arañazos de la superficie incluyen una disminución de la reflectancia especular de las películas especulares, pérdida de concentración de luz desde los lentes de Fresnel, y una alteración de la retrorreflectividad de los elementos retrorreflectantes. Las pérdidas en la reflectancia espectacular se traducen directamente en

pérdida de ingresos. Es por tanto deseable mejorar la durabilidad de la reflectancia especular de las superficies de películas de espejo poliméricas para acercarse al rendimiento de los sistemas de espejo de tipo vidrio.

Las composiciones de revestimiento según la presente descripción pueden proporcionar típicamente revestimientos resistentes a la abrasión sobre superficies poliméricas. Las composiciones de revestimiento normalmente se adhieren bien a las superficies poliméricas, incluso después de su exposición a condiciones de envejecimiento. Además, en algunas realizaciones, los revestimientos se pueden limpiar o son resistentes a la acumulación de polvo.

La composición de revestimiento según la presente descripción incluye un polímero de metacrilato de metilo (PMMA), que puede ser un homopolímero o un copolímero. El polímero o copolímero PMMA tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50.000 gramos por mol. En algunas realizaciones, el polímero o copolímero PMMA tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 75.000 gramos por mol, 100.000 gramos por mol, 120.000 gramos por mol, 125.000 gramos por mol, 150.000 gramos por mol, 165.000 gramos por mol, o 180.000 gramos por mol. El polímero o copolímero PMMA puede tener un peso molecular promedio en peso de hasta 500.000 gramos por mol, en algunas realizaciones, hasta 400.000 gramos por mol, y en algunas realizaciones, hasta 250.000 gramos por mol. Se debe entender de manera general que el polímero o copolímero PMMA es un polímero o copolímero lineal. Cuando el polímero o copolímero PMMA tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50.000 gramos por mol, como se describe en cualquiera de las realizaciones anteriores, tiene cadenas poliméricas lo suficientemente largas para enredarse en una red interpenetrante con el diacrilato o el dimetacrilato tras el curado. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que cualquier escisión de la cadena que pudiera suceder tras su exposición a la luz ultravioleta, no desenredará completamente las cadenas de polímero o copolímero PMMA en las composiciones de revestimiento curadas.

El peso molecular promedio en peso se mide, por ejemplo, mediante cromatografía de filtración en gel (es decir, cromatografía de exclusión molecular [SEC]) usando técnicas conocidas en la materia. En general, el polímero o copolímero PMMA útil para llevar a la práctica la presente descripción tienen un peso molecular promedio en peso tal como se ha especificado en alguna de las realizaciones anteriores, determinado mediante SEC con 4 columnas "PL-GEL" (Polymer Labs, Inglaterra), 30 x 0,78 cm, en serie, con un diámetro de partícula del gel de 5 micrómetros y una porosidad nominal de las columnas individuales: 500, 103, 104 y 105, respectivamente. Las soluciones de muestra, aproximadamente con una concentración de 0,2% (peso/volumen), se preparan en tetrahidrofurano destilado, que es también el eluyente cromatográfico. Antes de las inyecciones, las soluciones se filtran con filtros de jeringa con membrana de 0,45 micrómetros. El volumen de inyección es de 200 microlitros, y el caudal de eluyente se configura a 1 centímetro cúbico por minuto. Se puede añadir o-diclorobenceno a las soluciones de polímero como patrón interno de caudal. La calibración de la columna se puede realizar con patrones de distribución estrechos PMMA (Polymer Labs, Inglaterra) y se puede obtener una ecuación polinómica de tercer orden a partir del análisis de regresión. Para la comparación de los cromatogramas obtenidos con diferentes muestras, las áreas de pico se pueden normalizar. Este método se describe en Lazzari, M. y Chiantore, O. Polymer 41 (2000) 6447-6455.

Los copolímeros de PMMA incluyen los fabricados a partir de un acrilato o metacrilato de alquilo C₂-C₈ o un acrilato o metacrilato de cicloalquilo C₃-C₈ combinado con metacrilato de metilo. En algunas realizaciones, el copolímero PMMA incluye al menos uno de acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato de butilo. En algunas realizaciones, el copolímero se fabrica a partir de monómeros de partida que incluyen metacrilato de metilo en un intervalo de 50 por ciento en peso a 90 por ciento en peso (en algunas realizaciones, de 60 a 85 por ciento en peso) y un acrilato o metacrilato de alquilo C₂-C₈ o acrilato o metacrilato de cicloalquilo C₃-C₈ en el intervalo de 10 por ciento en peso a 50 por ciento en peso (en algunas realizaciones, de 15 a 40 por ciento en peso), basados en el peso total de los monómeros. En algunas de estas realizaciones, el acrilato o metacrilato de alquilo C₂-C₈ o acrilato o metacrilato de cicloalquilo C₃-C₈ es acrilato de etilo o metacrilato de n-butilo. Los copolímeros de PMMA se comercializan, por ejemplo, de The Dow Chemical Company, Midland, Mich., con la designación comercial "PARALOID" y de Lucite International, Inc., Memphis, Tenn., con la designación comercial "PERSPEX" y "ELVACITE". En el artículo Polymer anteriormente descrito, un copolímero disponible con la designación comercial "PARALOID B44" de Dow Chemical Company se notifica como un copolímero hecho a partir de un 70,3 por ciento en moles de metacrilato de metilo, un 28 por ciento en moles de acrilato de etilo, y aproximadamente uno por ciento en moles de metacrilato de butilo, y que tiene un peso molecular promedio en peso de 105.000 gramos por mol. También, en dicho artículo, se cita un copolímero disponible con la designación comercial "PARALOID B48N" de Dow Chemical Company como un copolímero hecho a partir de un 74,5 por ciento en moles de metacrilato de metilo y un 25,5 por ciento en moles de acrilato de butilo, y que tiene un peso molecular promedio en peso de 184.000 gramos por mol. En algunas realizaciones, el uso de un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo en las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria mejora la resistencia a la abrasión de la composición de revestimiento, como se evidencia por una reducción en la turbidez tras exposición a arena descendente, que se describe en los Ejemplos, más adelante (es decir, en la comparación del Ejemplo 2 y el Ejemplo 1B).

Dados los pesos moleculares relativamente elevados del polímero o copolímero PMMA en la composición de revestimiento descrita en la presente memoria, el polímero o copolímero PMMA en la composición de revestimiento descrita en la presente memoria no se consideraría como un "macrómero" tal como el descrito en la pub. de sol. de pat. int. n. ° WO 98/27171 (Christian). Además, el polímero o copolímero PMMA típicamente no está funcionalizado. Esto es, el polímero o copolímero PMMA no contiene típicamente grupos funcionales reactivos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, grupos amino, y dobles enlaces carbono-carbono polimerizables.

La composición de revestimiento según la presente descripción incluye un diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno. El diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno convenientemente pueden ser líquidos a temperatura ambiente. El diacrilato o dimetacrilato de alquileno es, típicamente, un diacrilato o dimetacrilato de alquileno C₂-C₁₀ o un diacrilato o dimetacrilato de cicloalquileno C₄-C₆ que no tiene sustituyentes sobre el grupo alquileno o cicloalquileno. El grupo alquileno en el diacrilato o dimetacrilato, por definición, no incluye ningún heteroátomo o grupo funcional que interrumpa la cadena de carbono, y el grupo cicloalquileno en el diacrilato o dimetacrilato, por definición, no incluye ningún heteroátomo en el anillo. El grupo alquileno puede ser de cadena lineal o ramificada. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que un ramificado en el grupo alquileno puede dar como resultado un revestimiento curado que tiene un módulo inferior, lo que puede aumentar la resistencia a la abrasión de las composiciones de revestimiento curadas en algunas realizaciones. Los ejemplos diacrilatos y metacrilatos difuncionales incluyen diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentildiol, y dimetacrilato de neopentilglicol.

Se ha descubierto que las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria tienen buena adhesión a sustratos poliméricos tras el curado, incluso en ausencia de grupos alquilenoxi en los monómeros acrílicos. Por el contrario, algunos revestimientos protectores y tintas curables se basan en los grupos alquilenoxi para la adhesión o la flexibilidad (véase, por ejemplo, US-7.943.681 (Lee y col.) y la sol. pat. pub. n. ° 2008/0026334 (Williamson y col.). Los grupos alcoxi en los revestimientos curados pueden tener una tendencia a oxidarse con el tiempo cuando se exponen a la luz UV. Por tanto, los dimetacrilatos o diacrilatos de alquileno o cicloalquileno no están preparados a partir de dioles alcoxilados y están exentos de grupos etilenoxi y propilenoxi.

El diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, y/o dimetacrilato de cicloalquileno constituye al menos 80 por ciento en peso del monómero en las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria. En algunas realizaciones, el diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, y/o dimetacrilato de cicloalquileno constituye al menos 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99 o incluso 100 por ciento en peso del monómero. En otras palabras, los monómeros (por ejemplo, los monómeros acrílicos) diferentes a diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, y/o dimetacrilato de cicloalquileno no constituyen más de (por ejemplo, menos de) 20, 15, 10, 5, 4, 3, 2, o 1 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento puede considerarse prácticamente exenta de monómeros (por ejemplo, monómeros acrílicos) diferentes a diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, y/o dimetacrilato de cicloalquileno. En algunas realizaciones, el monómero en la composición de revestimiento puede considerarse compuesto de un diacrilato de alquileno, un dimetacrilato de alquileno, un diacrilato de cicloalquileno, un dimetacrilato de cicloalquileno, o una combinación de los mismos.

Las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria no tienen cantidades significativas de acrilatos o metacrilatos monofuncionales. Una cantidad "significativa" de acrilato o metacrilato monofuncional es una cantidad que reduce la densidad de reticulación y reduce la resistencia a la abrasión. Una cantidad "significativa" de acrilato o metacrilato monofuncional se puede considerar que sea superior a 15 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, el monómero no incluye más de 15, 10, 5, 4, 3, 2, o 1 por ciento en peso de acrilato o metacrilato monofuncional, basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria tampoco tienen cantidades significativas de acrilatos o metacrilatos trifuncionales, tetrafuncionales, o de funcionalidad superior. Una cantidad "significativa" de acrilato o metacrilato monofuncional, trifuncional, tetrafuncional, o de funcionalidad superior es una cantidad que hace que la composición curada sea quebradiza, tengan un módulo demasiado elevado, o puedan dar como resultado grupos funcionales acrílicos o metacrílicos sin reaccionar en la composición curada; cualquiera de los anteriores puede afectar negativamente el comportamiento de envejecimiento de las composiciones de revestimiento. Una cantidad "significativa" de acrilato o metacrilato monofuncional, trifuncional, tetrafuncional, o de funcionalidad superior se puede considerar que es superior a 10 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, el monómero no incluye más de 7,5, 5, 4, 3, 2, o 1 por ciento en peso de acrilato o metacrilato monofuncional, trifuncional, tetrafuncional, o de funcionalidad superior basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento.

Cuando el módulo del revestimiento es demasiado elevado, un módulo incorrecto tras la exposición ambiental, puede ocasionar el agrietamiento o la deslaminación. Se proporciona una ilustración de un revestimiento de módulo elevado en el Ejemplo ilustrativo 1, a continuación. Tras exposición a un solo ciclo en un dispositivo de envejecimiento, un revestimiento de módulo elevado preparado usando solamente diacrilato de 1,6-hexanodiol y un fotoiniciador se separó fácilmente de un sustrato de PMMA usando la evaluación de la adhesión descrita en los Ejemplos, más adelante. Además, el Ejemplo ilustrativo 2 ilustra que un revestimiento preparado a partir de pentaacrilato disponible de Sartomer USA, LLC (Exton, Penn.) con la designación comercial "SR-9041" tiene más niebla tras el envejecimiento que el Ejemplo ilustrativo 1, que puede ser un resultado de los grupos acrilato sin reaccionar. Dichos resultados se pueden considerar típicos de revestimientos muy reticulados, tales como los que resultarían si se utilizaran cantidades significativas de acrilatos o metacrilatos trifuncionales, tetrafuncionales o de funcionalidad superior en las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el revestimiento preparado a partir de la composición de revestimiento descrita en la presente memoria tiene una elongación inferior al 50% (en algunas realizaciones, menos del 25% o menos del 10%). Las composiciones de revestimiento, en cualquiera de sus realizaciones, por lo general no incluye acrilatos de uretano, que tienen a disminuir el módulo y a aumentar la elongación, o incluye no más del 10, 5, 3, o 1 por ciento en peso de un acrilato de uretano, basado en el peso total del monómero en la composición de revestimiento. También, por definición los diacrilatos de alquileno o cicloalquileno no están preparados a partir de uretanos y están exentos de grupos uretano y urea.

En las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria, pueden ser útiles una variedad de proporciones de monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno respecto al polímero o copolímero de metacrilato de metilo. En cualquiera de las realizaciones del polímero o copolímero de PMMA o el monómero anteriormente descrito, la relación en peso del monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno con respecto al metacrilato de metilo; polímero o copolímero, puede estar en un intervalo de 0,75:1 a 15:1. También, en cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el monómero puede estar presente en la composición en un intervalo de 20 por ciento en peso a 90 por ciento en peso (en algunas realizaciones, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso o de 23 por ciento en peso a 75 por ciento en peso), basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición. El polímero o copolímero de PMMA puede estar presente en la composición en un intervalo de 2 por ciento en peso a 40 por ciento en peso (en algunas realizaciones, de 4 por ciento en peso a menos de 40 por ciento en peso tal como hasta 39, 38, o 37 por ciento en peso) basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición. En algunas realizaciones, por ejemplo, realizaciones en las que la composición de revestimiento no contiene ninguna carga, la relación de peso del monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno con respecto al polímero o copolímero de metacrilato de metilo está en un intervalo de 0,75:1 a 5:1, de 1:1 a 4:1, o de 1,5:1 a 3:1. En cualquiera de estas realizaciones, el monómero puede estar presente en la composición en un intervalo de 40 por ciento en peso a 90 por ciento en peso (en algunas realizaciones, 41, 42, 43, 44, o 45 por ciento en peso a 90 u 80 por ciento en peso), basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición, y el polímero o copolímero de PMMA puede estar presente en la composición en un intervalo de 20 por ciento en peso a 40 por ciento en peso (en algunas realizaciones, de 20 por ciento en peso a menos de 40 por ciento en peso tales como hasta 39, 38, o 37 por ciento en peso) basado en el peso total de los componentes no volátiles de la composición. En algunas realizaciones, por ejemplo, realizaciones en las que la composición de revestimiento incluye cargas como se describe con más detalle a continuación, la relación de peso del monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno con respecto al polímero o copolímero de metacrilato de metilo está en un intervalo de 0,75:1 a 15:1, de 0,75:1 a 12,5:1, o de 1:1 a 10:1.

Las composiciones de revestimiento según la presente descripción se adhieren bien a los sustratos poliméricos y, en algunas realizaciones, son aparentemente resistentes a los efectos perjudiciales de un coeficiente de expansión térmica incorrecto o un coeficiente de expansión por humedad incorrecto que pudiera suceder tras su exposición al envejecimiento. En algunas realizaciones, por ejemplo, las realizaciones en las que la relación en peso del monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno respecto al polímero o copolímero de PMMA está en un intervalo de 1:1 a 10:1, las composiciones de revestimiento según la presente descripción se adhieren sorprendentemente bien a los sustratos poliméricos (por ejemplo, sustratos acrílicos).

La capa de revestimiento según la presente descripción comprende un estabilizante de la luz UV. El estabilizante es un absorbente de UV (UVA) un estabilizante de luz de amina impedida (HALS), o una combinación de los mismos. Un UVA es, típicamente, un compuesto que puede absorber o bloquear la radiación electromagnética en longitudes de onda inferiores a 400 nanómetros (nm) mientras se mantiene prácticamente transparente a longitudes de onda mayores de 400 nm. Los expertos en la técnica saben que los UVA son capaces de disipar la energía absorbida de la luz desde los rayos UV en forma de calor mediante transferencia de protones intramolecular reversible. Dichos compuestos pueden intervenir en los procesos físicos y químicos de la degradación fotoinducida. Los UVA se incluyen típicamente en las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria en cantidad suficiente para absorber al menos un 70% (en algunas realizaciones, al menos un 80%, o más del 90%, de la luz UV en la región de longitud de onda entre 180 nm y 400 nm). Típicamente, es deseable que el UVA sea muy soluble en los polímeros, sea muy absorbente, fotopermanente y térmicamente estable en el intervalo de temperatura entre 200 °C y 300 °C. El UVA también puede ser muy adecuado si se puede copolimerizar con los monómeros de la composición de revestimiento descrita en la presente memoria mediante polimerización con radicales libres. En algunas realizaciones, el estabilizador de las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria tiene un desplazamiento del UVA hacia el rojo (RUVA). Los RUVA suelen tener una cobertura espectral mejorada en la región de UV de longitud de onda grande, permitiendo el bloqueo de la luz UV de elevada longitud de onda que puede ocasionar el amarilleamiento en polímeros. Los HALS son típicamente compuestos que pueden secuestrar radicales libres, que pueden derivarse de la fotodegradación.

Cualquier clase de UVA puede ser útil. Los ejemplos de clases útiles incluyen benzofenonas, benzotriazoles, triazinas, cinamatos, cianoacrilatos, dicianoetilenos, salicilatos, oxanilidas, y para-aminobenzoatos. Los UVA adecuados incluyen triazinas (por ejemplo, triazinas sustituidas con hidroxifenilo tales como 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxil]fenol y 2-hidroxifenil-s-triazina), hidroxibenzofenonas, y benzotriazoles (por ejemplo, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3-alfa-cumil-5-terc-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-alfa-cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-

metilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-*tert*-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-*tert*-amilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-*tert*-octilfenil)-2H-benzotriazol, y 2-(3-*tert*-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol). Los HALS adecuados incluyen ácido decanodioico, bis (2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinil)éster. Los UVA y HALS adecuados incluyen los comercializados, por ejemplo, por BASF, Florham Park, NJ, con las designaciones comerciales "TINUVIN®" y "CHIMASSORB®".

En cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, la composición de revestimiento según la presente descripción puede incluir un iniciador de radicales libres. El iniciador de radicales libres puede ser un iniciador térmico tal como un azocompuesto (por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), o ácido azo-2-cianovelérico), un hidroperóxido (por ejemplo, cumeno, *tert*-buti p *tert*-amil hidroperóxido) un dialquilperóxido (por ejemplo, di-*tert*-butil o dicumilperóxido), un peroxiéster (por ejemplo, perbenzoato de *tert*-butilo o peroxifitalato de di-*tert*-butilo), y un diacilperóxido (por ejemplo, peróxido de benzoilo o peróxido de laurilo). El iniciador de radicales libres puede ser también ventajosamente un fotoiniciador. Los ejemplos de los fotoiniciadores útiles incluyen éteres de benzoína (por ejemplo, benzoína metil éter o benzoína butil éter); derivados de acetofenona (por ejemplo, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona o 2,2-dietoxiacetofenona); 1-hidroxiciclohexil fenil cetona; y derivados de óxido de acilfosfina y derivados de acilfosfina (por ejemplo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfina, óxido de difenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfina, óxido de isopropoxifenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfina, o dimetil pivaloilfosfonato). En algunas realizaciones, el fotoiniciador es un fotoiniciador de hexaarilbiimidazol. En algunas realizaciones, el fotoiniciador no incluye un grupo funcional de éster de oxima. Muchos fotoiniciadores están comercializados, por ejemplo, por BASF con la designación comercial "IRGACURE®". Cuando la composición de revestimiento descrita en la presente memoria incluye un fotoiniciador, la composición de revestimiento puede aplicarse a un sustrato y a continuación exponerse a la luz (por ejemplo, luz UV) para formar un revestimiento endurecido sobre la superficie del sustrato.

Las composiciones de revestimiento según la presente descripción pueden contener disolvente orgánico. Puede ser útil cualquier disolvente que pueda disolver el polímero o copolímero de PMMA. Los componentes no volátiles (esto es, los componentes que no son el disolvente) pueden estar presentes en el disolvente en cualquier concentración adecuada. Por ejemplo, los componentes no volátiles pueden estar presentes en un intervalo de 5 por ciento a 90 por ciento en peso, de 30 por ciento a 70 por ciento en peso, o de 40 por ciento a 65 por ciento en peso, basados en el peso total de la composición de revestimiento). Los ejemplos ilustrativos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos (por ejemplo, hexano, heptano, y ciclohexano), disolventes aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno y xileno), éteres (por ejemplo, dietil éter, glima, diglima, y diisopropiel éter), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo y acetato de butilo), alcoholes (por ejemplo, etanol, isopropil alcohol, y 1-metoxi-2-propanol), y cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, y metil isobutilcetona). En algunas realizaciones, el disolvente comprende al menos uno de metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, 1-metoxi-2-propanol, isopropanol, y tolueno. Es también posible, en algunas realizaciones, que las composiciones de revestimiento estén prácticamente exentas de disolvente orgánico. Esto es, las composiciones de revestimiento pueden contener menos de 5 por ciento en peso de disolvente, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Con o sin disolvente orgánico, las composiciones de revestimiento según la presente descripción son típicamente soluciones o dispersiones homogéneas que pueden proporcionar redes interpenetrantes del polímero o copolímero de PMMA y el monómero después de la reticulación. En otras palabras, en una composición de revestimiento descrita en la presente memoria, ni el polímero o copolímero de PMMA ni el monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno ya está sustancialmente reticulado (por ejemplo, antes de aplicarlo al sustrato y curarlo). El polímero o copolímero de PMMA se puede disolver en disolvente orgánico o bien el monómero, y por tanto, se puede considerar como un polímero lineal. Y deberá entenderse que los términos diacrilato y dimetacrilato en referencia al monómero se refiere a los compuestos que siguen teniendo sus grupos funcionales y no están ya polimerizados.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento según la presente descripción incluye partículas inorgánicas, que pueden ser partículas de óxido inorgánicas. Las partículas de óxido inorgánicas pueden incluir un único óxido, tal como gel de sílice, una combinación de óxidos, tales como óxido de sílice y aluminio, o un núcleo de óxido de un tipo (o un núcleo de un material que no sea un óxido metálico) sobre el que se deposita un óxido de otro tipo. Los ejemplos de partículas de óxido inorgánicas incluyen gel de sílice, circonia, titania, óxidos de antimonio, alúmina, óxidos de estaño, combinaciones de estos, u óxidos metálicos mixtos de estos. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento descrita en la presente memoria incluye gel de sílice (en algunas realizaciones, con un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros).

Las partículas inorgánicas (por ejemplo, gel de sílice, circonia, titania, óxidos de antimonio, alúmina, óxidos de estaño, combinaciones de estos, u óxidos metálicos mixtos de estos), en cualquiera de las reivindicaciones en las que se incluyen, puede tener un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros (nm), que puede estar en un intervalo de 5 nm a 500 nm, 10 nm a 300 nm, 5 nm a 100 nm, o 5 nm a 20 nm. "Tamaño de partículas promedio" se refiere a la máxima dimensión de la sección transversal de una partícula y, en el caso de partículas esféricas, puede referirse al diámetro. El tamaño de partículas promedio de las partículas inorgánicas se puede medir mediante microscopía de transmisión de electrones para contar el número de partículas inorgánicas de un tamaño dado. Las partículas inorgánicas pueden tener una distribución de tamaños sustancialmente monodispersa, o una distribución polimodal obtenida combinando dos o más distribuciones sustancialmente monodispersas.

Las partículas de óxido inorgánico frecuentemente se proporcionan en la forma de un sol que contiene una dispersión coloidal de las partículas de óxido inorgánico en medio líquido. El sol se puede preparar usando una variedad de técnicas y en una variedad de formas, incluidos hidrosoles (donde el agua sirve como medio líquido), organosoles (donde los líquidos orgánicos tienen dicho fin), y soles mixtos (donde el medio líquido contiene tanto agua como un líquido orgánico), por ejemplo, como se describe en US-5.648.407 (Goetz y col.); 5.677.050 (Bilkadi y col.) y 6.299.799 (Craig y col.). Se pueden emplear soles acuosos (por ejemplo de gel de sílice amorfa). Los soles contienen típicamente al menos 2 por ciento en peso (% en peso), al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 25% en peso, y frecuentemente al menos 35% en peso de partículas de óxido inorgánico coloidal basado en el peso total del sol. La cantidad de partículas de óxido inorgánico convencionales no es superior a 50% en peso (por ejemplo no más de 45% en peso). El tamaño de las partículas se puede determinar, por ejemplo, mediante una selección de un sol concreto. Alternativamente, las partículas inorgánicas se pueden introducir teniendo un intervalo de tamaño de partículas obtenido por molienda de partículas de óxido inorgánico hasta un intervalo de tamaño deseado. Las partículas de óxido inorgánico típicamente no están agregadas (sustancialmente discretas), ya que la agregación puede dar como resultado una dispersión óptica (niebla) o precipitación de las partículas de óxido inorgánico o gelificación.

Las partículas inorgánicas, incluidas las descritas en cualquiera de las realizaciones anteriores, típicamente están tratadas con un agente de tratamiento superficial. Las partículas de óxido inorgánico de tratamiento superficial (por ejemplo, las que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nm) pueden proporcionar una dispersión estable en la composición de revestimiento. En algunas realizaciones, la superficie de las partículas inorgánicas puede estar funcionalizada con acrilato o metacrilato como se describe, por ejemplo, en US-5.677.050 (Bilkadi y col.), que permite al tratamiento superficial situado en la superficie de las partículas reaccionar con el monómero de la composición de revestimiento descrita en la presente memoria. La unión covalente del monómero puede dar como resultado una red de polímero/partícula más homogéneo y duro.

En general, un agente de tratamiento superficial tiene un primer extremo que se unirá a la superficie de la partícula (por ejemplo, covalentemente, iónicamente, o mediante una fuerte fisiorción) y un segundo extremo que transmite compatibilidad de la partícula con el monómero y/o polímero o copolímero de PMMA y/o reacciona con el monómero durante la curación. El tipo de agente de tratamiento (por ejemplo, alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, silanos y titanatos) se puede seleccionar basándose, en parte, en la naturaleza química de la superficie de óxido metálico. Por ejemplo, los silanos son útiles para el gel de sílice y otras cargas silíceas. En general, las partículas de óxido inorgánico se tratan con el agente de tratamiento superficial antes de que las partículas de óxido inorgánico se incorporen a la composición de revestimiento descrita en la presente memoria. La cantidad de modificador superficial útil para tratar las partículas de óxido inorgánico depende de varios factores tales como el tamaño de partícula, el tipo de partícula, peso molecular del modificador, y tipo de modificador. En algunas realizaciones, aproximadamente una monocapa de modificador se une a la superficie de la partícula. El procedimiento de unión o condiciones de reacción necesarias también depende del modificador de la superficie modificada. Por ejemplo, los silanos se pueden combinar con gel de sílice u otras cargas silíceas a temperaturas elevadas en condiciones ácidas o básicas durante aproximadamente 24 horas. La modificación superficial también se puede llevar a cabo de acuerdo con los métodos descritos en la US- 7.101.616 (Arney y col.). Se puede emplear una combinación de agentes de tratamiento superficial. Por ejemplo, las combinaciones de agente modificador de la superficie pueden dar como resultado una viscosidad inferior de la composición de revestimiento que contiene partículas inorgánicas de superficie modificada.

En algunas realizaciones, el agente o agentes de tratamiento superficial de las partículas inorgánicas en las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria comprende al menos uno de 3-(metacrililoiloxi)propiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(metacrililoiloxi)propiltriethoxisilano, 3-(metacrililoiloxi) propilmetildimetoxisilano, 3-(acrililoiloxi)propilmetildimetoxisilano, 3-(metacrililoiloxi)propildimetiletoxosilano, 3-(metacrililoiloxi) propildimetiletoxosilano, vinildimetiletoxosilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriphenoxisilano, viniltri-t-butoxisilano, viniltris-isobutoxisilano, viniltriisopropenoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, o mercaptopropiltrimetoxisilano. En algunas realizaciones, puede ser útil una combinación de dicho agente de tratamiento superficial, que puede reaccionar con el monómero en la composición de revestimiento descrita en la presente memoria, y un agente de tratamiento superficial que tiene un extremo no reactivo (por ejemplo, propiltrimetoxisilano o hexiltrimetoxisilano).

En algunas realizaciones donde las partículas inorgánicas incluyen partículas de sílice que tienen un tamaño promedio de hasta 500 nm (incluido cualquiera de los intervalos de tamaño anteriormente descritos), las partículas de sílice son partículas de sílice de superficie modificada que tienen grupos funcionales de acrilato o metacrilato sobre sus superficies, en donde si las partículas de sílice de superficie modificada tienen grupos funcionales de acrilato sobre sus superficies, el monómero comprende al menos uno de diacrilato de alquileo o diacrilato de cicloalquileo, y en donde las partículas de sílice de superficie modificada tienen grupos funcionales de metacrilato sobre sus superficies, el monómero comprende al menos uno de dimetacrilato de alquileo o dimetacrilato de cicloalquileo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que cuando el acrilato o metacrilato reactivo del monómero se empareja con el de las partículas de sílice, se produce más enlace covalente entre el revestimiento curado y las partículas de sílice, dependiendo de las condiciones de reacción (por ejemplo, debido a la cinética comparable de la polimerización del

col.), y algunos, se comercializan, por ejemplo, de Shin-Etsu Silicones of America, Inc, Akron, Ohio, con la designación comercial "X-22-2406". Otros acrilatos de silicona adicionales incluyen los acrilatos de silicona poliéster comercializados, por ejemplo, por Evonik Tego Chemie GmbH, Essen, Alemania, con la designación comercial "TEGO® RAD 2250".

5 Los copolímeros acrílicos que contienen silicona útiles en algunas realizaciones de las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria se pueden preparar, por ejemplo, combinando un acrílico o metacrilato de silicona que contiene un agente de transferencia de silicona y un acrilato o metacrilato de alquilo C₁-C₈ o un acrilato o metacrilato de cicloalquil C₃-C₈ en un disolvente adecuado y calentar o fotopolimerizar en presencia de un iniciador de radicales libres. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicos útiles incluyen
 10 azocompuestos (por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), o ácido azo-2-cianoaléxico), hidroperóxidos (por ejemplo, cumeno, hidroperóxido de *terc*-butilo o *terc*-amilo), dialquilperóxidos (por ejemplo, di-*terc*-butil o dicumilperóxido), peroxiésteres (por ejemplo, perbenzoato de *terc*-butilo o peroxtalato de di-*terc*-butilo), diacilperóxidos (por ejemplo, peróxido de benzoilo o peróxido de laurilo). El experto en la técnica puede seleccionar la temperatura y el disolvente para un uso particular basándose en consideraciones tales como la
 15 solubilidad de los reactivos, la temperatura necesaria para el uso de un iniciador particular, y el peso molecular deseado. Por lo general, las temperaturas adecuadas están en un intervalo de 30 °C a 200 °C (en algunas realizaciones, de 40 °C a 100 °C, o incluso de 50 °C a 80 °C). Por facilidad de incorporación a la composición de revestimiento descrita en la presente memoria, puede ser deseable que el copolímero acrílico que contiene silicona tiene una viscosidad inherente en un intervalo de 0,15 a 0,50 dl/gramo, tal como lo determina el viscosímetro de
 20 Cannon-Fenske. En realizaciones en las que la composición de revestimiento contiene un copolímero acrílico que contiene silicona, el revestimiento resultante se limpia más fácilmente que un control en que el copolímero acrílico que contiene silicona no está incluido, tal como se evalúa en el método de evaluación de la "Capacidad limpiadora" propuesto en los ejemplos, más adelante. Por ejemplo, una comparación del Ejemplo 1E que incluye copolímero PMMA y HDDA con cualquiera del Ejemplo 4 o el Ejemplo 5, que incluye el mismo copolímero PMMA y HDDA junto
 25 con un monómero acrílico que contiene silicona, la cantidad de niebla medida para el Ejemplo 1E aumenta más tras la evaluación de la "Capacidad limpiadora" que la cantidad de niebla medida para cualquiera de los Ejemplos 4 o 5.

En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria que tienen un monómero acrílico que contiene silicona proporcionan un ángulo de al menos 90 grados, en algunas
 30 realizaciones, al menos 95 grados, o 100 grados antes de exponerse a cualquier envejecimiento acelerado.

Las composiciones de revestimiento también pueden incluir otros aditivos, dependiendo de la aplicación deseada del revestimiento. Los aditivos opcionales incluyen colorantes, modificadores del deslizamiento, agentes antiespumantes
 35 agentes de control del flujo o de otras características reológicas, antioxidantes, estabilizadores fotoiniciadores, agentes de brillo, fungicidas, bactericidas, agentes niveladores, agentes antiestáticos y dispersantes, por ejemplo. En algunas realizaciones, por ejemplo, en realizaciones en las que es deseable un revestimiento ópticamente transparente, las composiciones de revestimiento no incluyen colorantes tales como pigmentos.

La presente descripción proporciona un sustrato revestido con la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriormente descritas. El sustrato puede ser una película o lámina polimérica. Los materiales poliméricos típicos incluyen acrílicos, poliésteres, policarbonatos, copolímeros de olefina cíclica, siliconas y fluoropolímeros. Los ejemplos adicionales de materiales poliméricos incluyen poliéster (por ejemplo, tereftalato de polietileno), tereftalato de polibutileno), copolímero de olefina cíclica (COC), fluoropolímeros (por ejemplo, etileno tetrafluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), y THV), policarbonato, alidiglicol carbonato, poli(acrilatos tales como poli(metacrilato de metilo), poliestireno, polisulfona, polietersulfona, homoeopoxipolímeros, polímeros de adicción de epóxido con polidiaminas, poliditioles, copolímeros de polietileno, superficies fluoradas, y ésteres de celulosa (por ejemplo, acetato y butirato). En algunas realizaciones, el sustrato es flexible y está hecho de poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno [PET]), copolímero de olefina cíclica (COC), poliolefinas (por ejemplo, PP [polipropileno] o PE [polietileno]), o PVC (poli(cloruro de vinilo). En algunas realizaciones, el sustrato comprende PMMA. En algunas realizaciones, el sustrato comprende PET. En algunas realizaciones, el sustrato es una combinación de un polímero acrílico y otro polímero (por ejemplo, PVDF). En algunas realizaciones, el sustrato es una película óptica multicapa (esto es, que tiene una pila de capas ópticas), por ejemplo, como se describe en las solicitudes de patente estadounidense publicadas con los n. ° 2009/0283144 (Hebrink y col.) y 2012/0011850 (Hebrink y col.). En algunas de estas realizaciones, la película óptica multicapa refleja al menos una parte principal de la luz promedio a través del
 45 intervalo de longitudes de onda que se corresponde al ancho de banda de absorción de una célula fotovoltaica seleccionada y no refleja una parte principal de la luz que se encuentra fuera de la banda ancha de absorción de la célula fotovoltaica. En otras realizaciones, la película óptica multicapa se puede combinar con una capa metálica para proporcionar un reflector de banda ancha. En algunas realizaciones, el sustrato es una película de espejo, que puede tener una capa (o capas) de polímero y una capa metálica. En algunas de estas realizaciones, la capa de polímero es una capa de PMMA. En algunas de estas realizaciones, la composición de revestimiento se aplica a la capa de PMMA. En algunas realizaciones, el sustrato es un lente de Fresnel (por ejemplo, un lente de Fresnel acrílico). En algunas realizaciones, el sustrato es una película de ventana. En algunas realizaciones, el sustrato es una hoja retrorreflectante.

El sustrato se puede conformar en una película usando técnicas convencionales de formación de películas tales como extrusión de la resina sustrato en una película y opcionalmente, orientación uniaxial o biaxial de la película extrudida. Las películas comerciales adecuadas incluyen películas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) comercializadas, por
 65

ejemplo, con la designación comercial "SOLATUF®" por Rowland Industries, Wallingford, CT, y películas de policarbonato (PC) disponibles con la designación comercial "BAYFOL®" o "MAKROFOL®" de Bayer Material Science.

5 En cualquiera de las realizaciones del sustrato descritas anteriormente, la superficie principal del sustrato polimérico a revestir con la composición de revestimiento descrita en la presente memoria se puede tratar para mejorar la adhesión al revestimiento. Los tratamientos superficiales útiles incluyen descarga eléctrica en presencia de una atmósfera reactiva o no reactiva adecuada (por ejemplo, plasma, descarga luminiscente, descarga corona, descarga de barrera dieléctrica o descarga a presión atmosférica); pretratamiento químico; pretratamiento con lámpara flash UV; o pretratamiento a la llama. La imprimación se puede aplicar a medida que el sustrato se fabrica, o en un proceso separado. En algunas realizaciones, el sustrato se trata mediante corona antes de que se aplique la composición de revestimiento descrita en la presente memoria. En algunas de estas realizaciones, el tratamiento corona es un tratamiento con corona de nitrógeno con cualquier potencia deseable (por ejemplo, 0,5 julios/centímetro cuadrado). El tratamiento con corona de nitrógeno se puede llevar a cabo, por ejemplo, como en la US- 7.442.442 (Strobel y col.).

15 Para fabricar un artículo revestido según la presente descripción, una superficie del sustrato polimérico, que se puede tratar (por ejemplo, tratarse con corona) como se ha descrito anteriormente, se pone en contacto con una composición de revestimiento descrita en la presente memoria. La superficie del sustrato polimérico se puede poner en contacto usando técnicas de revestimiento convencionales, por ejemplo, técnicas de revestimiento mediante cepillado, rodillo, frotado, cortina, rotograbación, pulverización o inmersión. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento descrita en la presente memoria se proporciona sobre la superficie del sustrato polimérico usando revestimiento por micrograbación.

20 La composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato polimérico en cualquier espesor adecuado para proporcionar un revestimiento continuo. Esto es, es generalmente deseable que el revestimiento forme una capa sobre el sustrato polimérico tal que la capa no tenga ninguna rotura o hueco en la zona que se va a recubrir, que puede ser la totalidad de la superficie del sustrato. En algunas realizaciones, la composición de revestimiento se aplica de tal manera que el revestimiento (tras el secado, como se describe a continuación) tiene un espesor de al menos 8 micrómetros. En algunas realizaciones, el espesor del revestimiento sobre el sustrato puede ser de al menos 10, 15, o 20 micrómetros y al menos aproximadamente 50 micrómetros.

30 En realizaciones en donde la composición de revestimiento incluye disolventes orgánicos, el disolvente se puede eliminar al menos parcialmente mediante secado. El secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente con el tiempo, o puede ser útil una temperatura elevada. En algunas realizaciones, un artículo que se ha puesto en contacto con la composición de revestimiento descrita en la presente memoria se puede secar en horno a una temperatura de al menos 50 °C, 60 °C, 70 °C, u 80 °C, hasta una temperatura de 120 °C, dependiendo de los límites de temperatura del sustrato seleccionado. Cuando el artículo revestido se fabrica mediante un procesamiento de película continua, la película se puede conducir por un horno que tiene una serie de zonas de temperaturas, que pueden estar a la misma temperatura o a temperaturas sucesivamente crecientes.

40 En muchas realizaciones, la composición de revestimiento descrita en la presente memoria se puede curar para proporcionar un revestimiento sobre la superficie del sustrato polimérico exponiendo la composición de revestimiento a radiación actínica. En algunas realizaciones, un fotoiniciador como el descrito anteriormente está presente, y la composición de revestimiento se irradia con radiación ultravioleta desde una lámpara, en algunas realizaciones, en una atmósfera inerte tal como nitrógeno. Si se utiliza un haz de radiación de electrones para el curado, no se requiere un fotoiniciador. La cantidad de radiación actínica utilizada para el curado depende de numerosos factores entre los que se incluyen la cantidad y el tipo de reactivos implicados, la fuente de energía, la velocidad de la banda, la distancia a la fuente de energía, y el espesor de la composición de revestimiento. La radiación ultravioleta puede ser útil para proporcionar de 0,1 a 10 julios por centímetro cuadrado de exposición de energía total, y las cantidades útiles de radiación de haz de electrones proporcionan una exposición de energía total en un intervalo de menos de 0,01 Gy a 1 Gy (de 1 megarad a 100 megarads) o más (en algunas realizaciones, en un intervalo de 0,01 a 0,1 Gy (1 a 10 megarad). Los tiempos de exposición pueden estar en un intervalo de un segundo hasta diez minutos o más.

50 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento descrita en la presente memoria se puede curar para proporcionar un revestimiento sobre la superficie del sustrato polimérico calentando el sustrato con la composición de revestimiento aplicada. En estas realizaciones, un iniciador de radicales libres térmico como el que se ha descrito anteriormente está presente, y la composición de revestimiento se calienta, en algunas realizaciones, en una atmósfera inerte tal como nitrógeno. El experto en la técnica puede seleccionar la temperatura y el disolvente para una composición de revestimiento particular basándose en consideraciones tales como la temperatura necesaria para el uso de un iniciador particular, el peso molecular deseado, y los límites de temperatura del sustrato. Por lo general, las temperaturas adecuadas están en un intervalo de 30 °C a 120 °C (en algunas realizaciones, de 40 °C a 100 °C, o incluso de 50 °C a 80 °C).

65 En algunas realizaciones de los artículos recubiertos según la presente descripción, existe un primer y un segundo revestimiento sobre el sustrato. El primer revestimiento se prepara a partir de las composiciones de revestimiento según cualquiera de las realizaciones de composiciones de revestimiento descritas anteriormente, y el segundo revestimiento puede estar por encima del primer revestimiento. El segundo revestimiento puede ser útil, por ejemplo, para potenciar la capacidad de limpieza del artículo revestido o para proporcionar al artículo revestido propiedades de autolimpieza.

En algunas de estas realizaciones, el segundo revestimiento incluye partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nm, 300 nm, 150 nm o 100 nm. Por ejemplo, las partículas de sílice pueden estar en un intervalo de 1 nm a 500 nm, 1 nm a 300 nm, 1 nm a 100 nm, 2 nm a 40 nm, o 2 nm a 25 nm. El segundo revestimiento se puede aplicar desde una segunda composición de revestimiento que, en algunas realizaciones, incluye una fase líquida continua y partículas de sílice dispersas. En algunas realizaciones, por ejemplo, en realizaciones en las que al menos una parte de las partículas de sílice tienen un intervalo de 2 nm a 40 nm, estas composiciones de revestimiento de sílice, cuando se acidifican, se pueden revestir directamente sobre el primer revestimiento relativamente más hidrófobo descrito en la presente memoria sin requerir bien disolventes orgánicos o tensioactivos, aunque en otras realizaciones, dichos disolventes y tensioactivos puedan ser útiles. Las segundas composiciones de revestimiento se revisten sobre el primer revestimiento, por ejemplo, cuando se acidifican con HCl hasta pH=2 a 3, e incluso hasta 5, en algunas realizaciones. Sin embargo, la segunda composición de revestimiento puede colocarse sobre el primer revestimiento a pH neutro o básico. Sin desear quedar vinculado por la teoría, se cree que los aglomerados de partículas de sílice se forman mediante unión a siloxano catalizada por ácido combinada con grupos silanol protonados en las superficies de las partículas, y estos aglomerados pueden estar revestidos sobre el primer revestimiento.

Los soles de sílice acuosos, incluidos una variedad de tamaños coloidales, se comercializan como se ha descrito anteriormente. Las partículas de sílice útiles pueden ser esféricas o no esféricas. Las partículas de sílice no esférica están disponibles, por ejemplo, en una suspensión acuosa con la designación comercial "SNOWTEX®" de Nissan Chemical Industries (Tokyo, Japón). En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento puede tener un tamaño de partículas promedio inferior a 40 nm. En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento puede tener un tamaño de partículas promedio inferior a 100 nm. Pueden ser útiles las mezclas de partículas de sílice de diferentes tamaños. Por ejemplo, al menos una parte de las partículas de sílice pueden tener un tamaño de partículas promedio en un intervalo de 2 nm a 40 nm (en algunas realizaciones, 2 nm a 25 nm), y pueden estar presentes otras partículas de sílice (por ejemplo, con un tamaño de partículas promedio de hasta 150 nm o 100 nm).

La segunda composición de revestimiento contiene típicamente un ácido que tiene un pKa (H₂O) de ≤3,5, < 2,5 o, en algunas realizaciones, menor de 1. Los ácidos útiles incluyen ácidos tanto orgánicos como inorgánicos, y los ejemplos incluyen ácido oxálico, ácido cítrico, H₂SO₃, H₃PO₄, CF₃CO₂H, HCl, HBr, HI, HBrO₃, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, CH₃SO₃H, CF₃SO₃H, y CH₃SO₂OH. En algunas realizaciones, el ácido se selecciona del grupo que consiste que consiste en HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, puede ser útil una mezcla de ácido orgánico e inorgánico.

Las segundas composiciones pueden estar revestidas sobre el primer revestimiento usando técnicas de revestimiento convencionales, tales como técnicas de revestimiento mediante cepillado, rodillo, frotado, cortina, rotograbación, pulverización o inmersión. La segunda composición de revestimiento comprende generalmente entre 0,1 y 10 por ciento en peso de sólidos. Para cualquiera de los métodos de revestimiento de la segunda composición de revestimiento, el espesor de revestimiento húmedo puede estar, por ejemplo, en un intervalo de 0,5 a 300 micrómetros, o de 1 a 250 micrómetros. El espesor del segundo revestimiento seco depende de la composición particular que se está recubriendo, pero por lo general, el espesor promedio del espesor de revestimiento de la composición seca está entre 0,002 y 5 micrómetros, en algunas realizaciones, entre 0,005 y 1 micrómetro. Los espesores de las capas de revestimiento seco pueden ser mayores, con un espesor desde unos pocos micrómetros hasta un máximo de 100 micrómetros, dependiendo de la aplicación. Sin embargo, segundos revestimientos más finos seguirán proporcionando resistencia útil a la acumulación de polvo, como se describe en el Ejemplo ilustrativo 3, a continuación.

En algunas realizaciones, un artículo que se ha puesto en contacto con la segunda composición de revestimiento se puede secar en horno a una temperatura de al menos 50 °C, 60 °C, 70 °C, u 80 °C y hasta 120 °C, dependiendo de los límites de la temperatura del sustrato seleccionado. Cuando el artículo revestido se fabrica mediante un procesamiento de película continua, la película se puede conducir por un horno que tiene una serie de zonas de temperaturas, que pueden estar a la misma temperatura o a temperaturas sucesivamente crecientes. Generalmente, el artículo que se ha recubierto con la segunda composición de revestimiento se calienta durante un tiempo de hasta 30 minutos, hasta 20 minutos, hasta 10 minutos, o hasta 5 minutos. La superficie del sustrato se puede enfriar rápidamente a continuación, o se pueden utilizar variantes de calentamiento y enfriamiento para atemperar el sustrato.

En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento puede incluir un tensioactivo. En algunas realizaciones, la segunda composición de revestimiento puede incluir un agente de acoplamiento tal como un compuesto de tetralcoxi (por ejemplo, tetraetilortosilicato) o un agente de acoplamiento oligomérico (por ejemplo, poli[diétoxissiloxano]). En algunas realizaciones, la composición de revestimiento comprende un aglutinante de polímero orgánico. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede comprender un látex polimérico, tal como un poliuretano alifático. En otro ejemplo, la composición de revestimiento puede comprender un copolímero de ácido acrílico soluble en agua y una acrilamida, o una sal de los mismos. La relación de peso entre las partículas de sílice y el aglutinante polimérico es generalmente de al menos 1:1, y en ejemplos específicos, está en un intervalo de 4:1 a 9:1. En realizaciones que incluyen un aglutinante de polímero orgánico, el pH de la segunda composición de revestimiento puede ser 5 o mayor.

En algunas realizaciones, los artículos descritos en la presente memoria que tienen un segundo revestimiento que incluye partículas de sílice con un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nm, 300 nm, 150 nm, o 100 nm proporcionan un ángulo de contacto con el agua de hasta 20 grados, en algunas realizaciones, de hasta 15 grados o 10 grados. Se proporcionan más detalles acerca de segundas composiciones de revestimiento útiles que incluyen partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros y métodos para aplicarlos en, por ejemplo, las solicitudes de patente internacional publicadas con los números 2012/047867 (Brown y col.) y 2012/047877 (Brown y col.).

Un problema habitual de las localizaciones desérticas es la acumulación de polvo sobre las superficies expuestas de los componentes ópticos de un sistema de energía solar. El polvo del viento desértico suele comprender, sustancialmente, partículas con diámetros no superiores a 100 micrómetros, y frecuentemente comprende sustancialmente partículas con diámetros no superiores a 50 micrómetros. El polvo reduce típicamente el comportamiento óptico, haciendo que la luz incidente se disperse, en lugar de concentrarse o reflejarse por el componente óptico solar sobre el dispositivo de conversión de energía solar previsto. Típicamente, para un periodo de tiempo, la electricidad producida por el sistema de energía solar disminuye a medida que se acumula el polvo, dando como resultado pérdidas de 5 a 40% con respecto a los valores iniciales del sistema limpio recién instalados. A medida que la salida teórica de la instalación aumenta, las pérdidas debidas al polvo son cada vez menos aceptables. En las instalaciones más grandes, los operarios están obligados a limpiar sus superficies ópticas, frecuentemente con métodos que requieren el uso del agua. El agua es cara y escasa en la mayoría de localizaciones desérticas. Así, existe una necesidad de proporcionar componentes ópticos solares que mantengan el comportamiento óptico en presencia de polvo del desierto. Como se sugiere en el Ejemplo ilustrativo 3, a continuación, los artículos revestidos con un primer revestimiento y un segundo revestimiento descritos en la presente memoria pueden mantener sus propiedades ópticas tras la exposición al polvo, indicando que el polvo no tiende a acumularse en dichos artículos. Además, como se muestra en el Ejemplo 6, a continuación, el segundo revestimiento se adhiere inesperadamente bien al primer revestimiento, incluso después de la exposición al envejecimiento.

En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento y los revestimientos preparados a partir de las mismas según la presente descripción son transmisivas para la luz visible e infrarroja. La expresión "transmisiva para la luz visible e infrarroja", tal como se usa en la presente memoria, puede significar tener una transmisión promedio para la totalidad de la parte visible e infrarroja del espectro de al menos 75% (en algunas realizaciones, al menos 80, 85, 90, 92, 95, 97, o 98%) medido a lo largo del eje normal. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento y/o los revestimientos preparados a partir de las mismas tienen una transmisión promedio para el intervalo de 400 nm a 1400 nm de al menos 75% (en algunas realizaciones, al menos 80, 85, 90, 92, 95, 97, o 98%).

Algunas realizaciones de la descripción

En una primera realización, la presente descripción proporciona una composición de revestimiento que comprende: un polímero o copolímero de metacrilato de metilo que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50.000 gramos por mol, tal como se determina mediante cromatografía de exclusión molecular; un monómero que comprende al menos uno de un diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno, en donde el al menos uno de un diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno constituye al menos 80 por ciento en peso del monómero; y un estabilizante de la luz ultravioleta en donde el estabilizante de la luz ultravioleta es un absorbente de UV, un estabilizante de luz de amina impedida, o una combinación de los mismos.

En una segunda realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la primera realización, en donde el polímero o copolímero de metacrilato de metilo tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 75.000 gramos por mol.

En una tercera realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la primera o segunda realización, en donde el polímero o copolímero de metacrilato de metilo tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 100.000 gramos por mol o al menos 120.000 gramos por mol.

En una cuarta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en donde el polímero o copolímero de metacrilato de metilo es poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de metacrilato de metilo y al menos uno de un acrilato o metacrilato de alquilo C₂-C₈ o una acrilato o metacrilato de cicloalquilo C₃-C₈.

En una quinta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la cuarta realización, en donde el polímero o copolímero de metacrilato de metilo es un copolímero de metacrilato de metilo y al menos uno de acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, o metacrilato de butilo.

En una sexta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la quinta realización, en donde el monómero comprende al menos uno de un diacrilato de alquileno C₂₋₁₀, dimetacrilato de alquileno C₂₋₁₀, diacrilato de cicloalquileno C₄₋₆, o dimetacrilato de cicloalquileno C₄₋₆.

En una séptima realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la sexta realización, en donde el monómero comprende al menos uno de diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, o dimetacrilato de neopentilglicol.

5 En una octava realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la séptima realización, que además comprende un copolímero acrílico que contiene silicona.

En una novena realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la octava realización, que además comprende una carga inorgánica.

10 En una décima realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la octava realización, que además comprende partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros, 300 nanómetros, 150 nanómetros, o 100 nanómetros.

15 En una undécima realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la décima realización, en donde las partículas de sílice son partículas de sílice de superficie modificada que tienen grupos funcionales de acrilato o metacrilato en sus superficies.

20 En una duodécima realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la undécima realización, en donde si las partículas de sílice de superficie modificada tienen grupos funcionales de acrilato en sus superficies, el monómero comprende al menos uno del diacrilato de alquileno o diacrilato de cicloalquileno, y en donde si las partículas de sílice de superficie modificada tienen grupos funcionales de metacrilato sobre sus superficies, el monómero comprende al menos uno del dimetacrilato de alquileno o dimetacrilato de cicloalquileno.

25 En una decimotercera realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la décima realización, en donde las partículas de sílice están modificadas con poli(metacrilato de metilo).

30 En una decimocuarta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimotercera realización, en donde la relación del monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileno, dimetacrilato de alquileno, diacrilato de cicloalquileno, o dimetacrilato de cicloalquileno y el polímero o copolímero de metacrilato de metilo está en un intervalo de 0,75:1 a 10:1.

35 En una decimoquinta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimocuarta realización, que además comprende disolvente orgánico.

En una decimosexta realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de la decimoquinta realización, en donde el disolvente orgánico comprende al menos uno de metil etil cetona 1-metoxi-2-propanol, isopropanol, tolueno, acetona, o acetato de etilo.

40 En una decimoséptima realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimosexta realización, en donde el estabilizador de la luz ultravioleta comprende al menos uno de un benzotriazol, una benzofenona, una triazina, o un estabilizador de luz de amina impedida.

45 En una decimoctava realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimoséptima realización, que además comprende un fotoiniciador.

50 En una decimonovena realización, la presente descripción proporciona la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimoctava realización, en donde la composición de revestimiento no comprende un fotoiniciador de hexaarilbimidazol, y/o en donde la composición de revestimiento no comprende un fotoiniciador que contiene un grupo funcional de éster de oxima.

55 En una vigésima realización, la presente descripción proporciona un artículo que comprende un sustrato y un primer revestimiento sobre la superficie del sustrato, en donde el primer revestimiento que se puede obtener curando la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimonovena realización.

En una vigesimoprimera realización, la presente descripción proporciona el artículo de la vigésima realización, en donde el sustrato es un sustrato polimérico.

60 En una vigesimosegunda realización, la presente descripción proporciona el artículo de la vigésima o vigesimoprimera realización, en donde el sustrato es un sustrato termoplástico que comprende al menos uno de un acrílico, un poliéster, un policarbonato, o una mezcla de un poli(fluoruro de vinilideno) y poli(metacrilato de metilo).

En una vigesimotercera realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la vigesimosegunda realización, en donde la superficie del sustrato está imprimada.

65

- En una vigesimocuarta realización, la presente descripción proporciona el artículo de la vigesimotercera realización, en donde la superficie del sustrato está tratada con corona de nitrógeno.
- 5 En una vigesimoquinta realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la vigesimocuarta realización, en donde el sustrato es una película de espejo acrílica, una película óptica multicapa, un lente, lámina retrorreflectante, o una película de ventana.
- 10 En una vigesimosexta realización, la presente descripción proporciona el artículo de la vigesimoquinta realización, en donde el sustrato es una película de espejo polimérica o una película óptica multicapa.
- 15 En una vigesimoséptima realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la vigesimosexta realización, que además comprende un segundo revestimiento colocado sobre el primer revestimiento, en donde el segundo revestimiento comprende partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros, 300 nanómetros, 150 nanómetros, o 100 nanómetros.
- 20 En una vigesimooctava realización, la presente descripción proporciona el artículo de la vigesimoséptima realización, en donde al menos una parte de las partículas de sílice tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 40 nm.
- En una vigesimonovena realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la vigesimooctava realización, en donde el primer revestimiento tiene un espesor de al menos 8 micrómetros.
- 25 En una trigésima realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la vigesimonovena realización, en donde el primer revestimiento tiene una transmisividad para la luz visible e infrarroja.
- En una trigésimoprimera realización, la presente descripción proporciona el artículo de una cualquiera de la vigésima a la trigésima realización, en donde el artículo está expuesto a la luz solar.
- 30 En una trigésimosegunda realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar un artículo, comprendiendo el método:
poner en contacto la superficie de un sustrato con la composición de revestimiento de una cualquiera de la primera a la decimonovena realización;
eliminar el disolvente orgánico, si está presente, de la composición de revestimiento; y
exponer la composición de revestimiento a radiación actínica para proporcionar un primer revestimiento sobre la superficie del sustrato.
- 35 En una trigésimotercera realización, la presente descripción proporciona el método de la trigésimosegunda realización, que además comprende imprimir por vía física o química la superficie del sustrato antes de poner en contacto la superficie del sustrato con la composición de revestimiento.
- 40 En una trigésimocuarta realización, la presente descripción proporciona el método de la trigésimosegunda o trigésimotercera realización, en donde el sustrato es un sustrato polimérico.
- 45 En una trigésimoquinta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de la trigésimosegunda a la trigésimocuarta realización, en donde el sustrato es un sustrato termoplástico que comprende al menos uno de un acrílico, un poliéster, un policarbonato, o una mezcla de un poli(fluoruro de vinilideno) y poli(metacrilato de metilo).
- 50 En una trigésimosexta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de la trigésimosegunda a la trigésimoquinta realización, en donde el sustrato es una película de espejo acrílica, una película óptica multicapa, un lente, lámina retrorreflectante, o una película de ventana.
- 55 En una trigésimoséptima realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de la trigésimosegunda a la trigésimosexta realización, en donde el sustrato es una película de espejo polimérica y/o comprende poli(metacrilato de metilo).
- 60 En una trigésimooctava realización, la presente descripción proporciona el método de la trigésimoséptima realización, que además comprende imprimir el sustrato con un tratamiento de corona de nitrógeno.
- En una trigésimonovena realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de la trigésimosegunda a la trigésimooctava realización, que además comprende poner en contacto el primer revestimiento con una segunda composición de revestimiento, en donde la segunda composición de revestimiento tiene un pH de hasta 5 y comprende agua y sílice, partículas que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros, 300 nanómetros, 150 nanómetros, o 100 nanómetros dispersas en el agua.
- 65 En una cuadragésima realización, la presente descripción proporciona el método de la trigésimonovena realización, en donde al menos parte de las partículas de sílice tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 40 nanómetros.

En una cuadragésimo primera realización, la presente descripción proporciona el método de la trigesimonovena o cuadragésima realización, que además comprende secar la segunda composición de revestimiento para eliminar al menos parte del agua.

Para mejorar la comprensión de esta descripción, se describen los siguientes ejemplos. El alcance de la presente invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Salvo que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones, etc. de los ejemplos y el resto de la memoria descriptiva son en peso, y todos los reactivos utilizados en los ejemplos se obtuvieron, o están disponibles, de proveedores generales tales como, por ejemplo, Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, o se puede sintetizar por métodos convencionales.

Materiales

“PARALOID™B44”	“PARALOID™ B-44” resina acrílica termoplástica con un contenido del 100% de sólidos (copolímero de metacrilato de metilo), comercializada por Dow Chemical Company, Midland, Mich.
“PARALOID™ B48N”	“PARALOID™ B-48N” resina acrílica termoplástica con un contenido del 100% de sólidos (copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de butilo), comercializada por Dow Chemical Company
KF-2001	Silicona mercaptofuncionalizada, comercializada como “KF-2001” por Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Akron, Ohio
SiMac	Un macromonomero de polidimetilsiloxano que tiene la fórmula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ con un peso molecular de aproximadamente 10.000 g/mol fabricado como se describe en US-4.728.571 como “C-3B”.
SolB	Sol de sílice de 20 nm con superficie funcionalizada preparada como un 44% de sólidos en l-metoxi-2-propanol según el método descrito en US-7.101.616 en “Preparation of a Metacriloxisilane Surface Functionalized Silica Sol (Sol B)”.
“NALCO®1050”	Sol de sílice coloidal acuoso aniónico con un diámetro de partícula promedio de 20 nm, comercializado por Nalco Company, Naperville, IL.
“NALCO® 8699”	NALCO®8699 disponible como sol de sílice con un tamaño medio de partícula de 2-4 nanómetros, comercializado por Nalco Company
HDDA	Diácilato de 1,6-hexanodiol, comercializado por Sartomer USA, LLC, Exton, PA, con la designación comercial “SR238B”
HDDMA	Metacrilato de 1,6-hexanodiol, comercializado por Sartomer USA, LLC, PA, con la designación comercial “SR239A”
NGDMA	Dimetacrilato de neopentilgliol, comercializado por Sartomer USA, LLC, PA, con la designación comercial “SR248”
TDDA	Diácilato de 1,6 triclodecadodimetanol, comercializado por Sartomer USA, LLC, con la designación comercial “SR833S”
“SR-9041”	Éster de pentaacrilato, comercializado por Sartomer USA, LLC, PA, con la designación comercial “SR-9041”
Película de PMMA	Película de poli(metacrilato de metilo) (91 micrómetros [3,6 milésimas]) disponible con la designación comercial “CP-82” comercializado por Plaskolite West Inc, Compton, CA que se procesó adicionalmente por adición de un estabilizador UV adicional.
PM	l-metoxi-2 propanol, comercializado con la designación comercial “DOWANOL™ PM” de Dow Chemical Company
“IRGACURE® 84”	“IRGACURE® 184” fotoiniciador de 1-Hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, comercializado por BASF, Florham Park, NJ.
“IRGACURE® 819”	Fotoiniciador “IRGACURE® 819”, óxido de fosfina fenil bis (2,4,6-trimetil benzoil), comercializado por BASF
“TINUVIN® 479”	Absorbente del ultravioleta “TINUVIN® 479” 2-hidroxifenil-s-triazina, comercializado por BASF

“TINUVIN® 123”	Estabilizante de luz de amina impedida “TINUVIN® 123” Ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinil)éster, comercializado por BASF
MMA	Metacrilato de metilo, comercializado por Rohm and Haas Chemicals, una filial de The Dow Chemical Company, Filadelfia, PA.
“VAZO® 67”	“VAZO® 67” 2,2'-Azodi(2-metilbutironitrilo), iniciador de radicales libres, comercializado por E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE
Suspensión SPUT	2 por ciento en peso, mezcla de suciedad 3M Standard Carpet Test (SPS-2001, 98-0211-3494-9) en agua desionizada.
Polvo de ensayo de Arizona	Polvo de ensayo de Arizona, 0-70 micrómetros, comercializado por PTI (Powder Technology, Inc.), Burnsville, MN.

Preparaciones

Sílice injertada con PMMA

5 Las muestras injertadas se prepararon combinando Sol B (6,9 gramos [g] de 44% en sólidos en 1-metoxi-2-propanol), metacrilato de metilo (27,0 g), iniciador de radicales libres “VAZO® 67” (0,15 g), y 2-butanona (66,1 g) en un frasco de vidrio. El frasco se purgó con nitrógeno y se precintó. El frasco de solución se volteó en un baño de agua a 65 °C durante 24 horas (h). El frasco de solución se dejó enfriar a temperatura ambiente (22 °C). Se determinó un contenido en sólidos de 30,75% mediante pérdida de peso de las muestras mantenidas durante 60 minutos (min) a 105 °C.

Copolímero acrílico A que contiene silicona

15 Se preparó un copolímero acrílico de silicona combinando silicona mercaptofuncionalizada “KF-2001” (22,5 g), metacrilato de metilo (67,5 g), iniciador de radicales libres “VAZO®67” (0,45 g), y acetato de etilo (210 g) en un frasco de vidrio. El frasco se purgó con nitrógeno y se precintó. El frasco de solución se volteó en un baño de agua a 65 °C durante 60 h. El frasco de solución se dejó enfriar a temperatura ambiente (22 °C). Se determinó un contenido en sólidos de 29,6% mediante pérdida de peso de las muestras mantenidas durante 60 min a 105 °C. La viscosidad inherente (VI) se determinó por medios convencionales usando un viscosímetro Cannon-Fenske n. ° 50 en un baño de agua controlado a 27 °C para medir el tiempo de flujo de 10 mililitros (ml) de la solución de polímero (0,5 g de polímero por decilitro en tetrahidrofurano) y se determinó que tenía 0,18 decilitros por gramo (dl/g).

Copolímero acrílico B que contiene silicona

25 Se preparó un copolímero acrílico de silicona combinando metacrilato de silicona “SiMac” (22,5 g), metacrilato de metilo (MMA, 67,5 g), iniciador de radicales libres “VAZO® 67” (0,45 g), y acetato de etilo (210 g) en un frasco de vidrio. El frasco se purgó con nitrógeno y se precintó. El frasco de solución se volteó en un baño de agua a 65 °C durante 60 h. El frasco de solución se dejó enfriar a temperatura ambiente (22 °C). Se determinó un contenido en sólidos de 29,1% mediante pérdida de peso de las muestras mantenidas durante 60 min a 105 °C. La viscosidad inherente (VI) se determinó por medios convencionales usando un viscosímetro Cannon-Fenske n. ° 50 en un baño de agua controlado a 27 °C para medir el tiempo de flujo de 10 ml de la solución de polímero (1,0 g de polímero por decilitro en tetrahidrofurano) y se determinó que tenía 0,25 dl/g.

Métodos de evaluación

35 Las mediciones de niebla se realizaron con una película de PMMA revestida antes y después de un tratamiento de abrasión (arena descendente, tal como se detalla en la norma ASTM D968 - 05e1). Las películas de PMMA revestidas unidas a vidrio se sometieron a las siguientes evaluaciones antes y después del envejecimiento: ángulo de contacto con agua sésil, transmisión, niebla y ensayo de adhesión. Las muestras unidas a vidrio se prepararon de la siguiente forma. El adhesivo obtenido de 3M Company con la designación comercial “3M™ 8171 OPTICALLY CLEAR ADHESIVE” se estratificó sobre una placa de vidrio y, a continuación, el lado no revestido de la película de PMMA se estratificó sobre el adhesivo con un rodillo para garantizar que no hubiere burbujas de aire atrapado en ninguna de las superficies.

Exposición a envejecimiento

45 Para el envejecimiento, las películas se expusieron en un dispositivo de envejecimiento según una versión del ensayo de alta irradiancia de la norma ASTM G155 Ciclo 1 a una temperatura ligeramente más alta. La radiación de la fuente del arco de xenón se filtró adecuadamente para proporcionar una correspondencia excelente con la parte ultravioleta del espectro solar. Las muestras se sometieron a ensayo antes de cualquier exposición a estas condiciones de envejecimiento acelerado, y a continuación se extrajeron a intervalos de dosificación de UV de 373 MJ/m² para evaluación.

Propiedades ópticas

La niebla (%H) y la transmisión (%T) se determinaron usando un Haze-Gard Plus (BYK-Gardner USA, Columbia, MD).

Ángulo de contacto con agua

5 Los ángulos de contacto con agua se midieron con un dispositivo estático para medida del ángulo de contacto (VCA-2S00XE de AST Products (Billerica, MA) usando agua desionizada tal como fue recibida filtrada mediante un sistema de filtración obtenido de Millipore Corporation (Billerica, MA). Para la medida estática se utilizaron volúmenes de gota de aproximadamente 5 µl.

Resistencia a la abrasión

10 Las muestras se erosionaron según la normal ASTM D968 - 05e1 usando un equipo de ensayo de abrasión por arena descendente - Modelo 820 (Taber Industries, North Tonawanda, NY).

Adhesión

15 Las muestras se puntuaron con una cuchilla de uso general, y a continuación se aplicó un trozo de 2,54 cm (una pulgada) de 3M™ “MAGIC TAPE 810” sobre el revestimiento en las regiones puntuadas. A continuación, la cinta adhesiva se quitó del sustrato suavemente, y la muestra se examinó para encontrar evidencias de la eliminación del revestimiento del sustrato de PMMA.

Capacidad de limpieza

25 Se utilizaron muestras montadas en vidrio para evaluar la capacidad de limpieza de determinados revestimientos. Las mediciones iniciales de transmisión y niebla se realizaron como se ha descrito anteriormente. A continuación, las muestras se sometieron a una prueba de ensuciamiento con suspensión SPUT. La suspensión SPUT se introdujo en un tanque acrílico que medía 81 cm (32 pulgadas [pulg.]) x 38 cm (15 pulg.) x 27 cm (10,5 pulg.) y se mantuvo en agitación con una paleta en forma de ancla conectada a un motor de aire. Se pulverizó sobre los paneles de ensayo durante 2 segundos a una presión manométrica de $1,38 \times 10^5$ Pa (20 psig) con una “3M BODY SCHUTZ™ APPLICATOR GUN” (comercializada por 3M Company, n. ° de pieza 08997) con la punta de a boquilla a boquilla 74 cm (29 pulg.) de la superficie frontal del panel. Tras el ensuciamiento, el panel se retiró y se secó boca arriba durante 5 min a 50 °C. Este ciclo se repitió dos veces más. Tras la tercera etapa de secado, el panel se introdujo en un tanque de agua limpia separado que medía 84 cm (33 pulg.) x 41 cm (16 pulg.) x 36 (14 pulg.) y se pulverizó usando una presión de agua de $4,14 \times 10^5$ Pa (60 psig) y agua desionizada durante 5 segundos con la punta de la boquilla a 81 cm (32 pulg.) de la superficie frontal del panel y sin ningún frotado mecánico. La muestra se sometió a una etapa de secado final a 50 °C.

35 Tras este procedimiento de lavado, se midió la transmisión y la niebla en tres puntos de la muestra, y se realizó el promedio.

Prueba de polvo seco

40 Un lado de un vidrio grueso transparente de 70 mm (2,75 pulg.) por 69 mm (2,70 pulg.), 2 mm se tapó con cinta negra. A continuación, la muestra se montó sobre el vidrio sobre el lado opuesto de la cinta negra, usando un rodillo para eliminar las burbujas de aire. Se tomaron mediciones de brillo iniciales y finales de la muestra, en ángulos de 20 y 60 grados, con un medidor de brillo micro-TRI-gloss μ (BYK-Gardner USA, Columbia, MD). Tras registrar la lectura inicial, la muestra se transfirió a un recipiente de plástico con una tapa hermética, y se añadieron aproximadamente 10 gramos de polvo de ensayo de Arizona. Se tapó y se agitó manualmente en sentido horizontal durante 1 min. A continuación, la muestra se extrajo del recipiente y el exceso de polvo se retiró golpeando la muestra sobre la superficie de trabajo en orientación vertical. Tras eliminar el exceso de polvo, se registró la medición del brillo final.

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1 (EC 1)

55 Una película de PMMA que se había tratado con un tratamiento de corona de nitrógeno a $0,5 \text{ J/cm}^2$ como se describe en US- 7.442.442 (Strobel y col.) se sometió a las evaluaciones descritas en el apartado de “Métodos de evaluación” anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 4. Se tomó una micrografía electrónica de barrido a 60.000x de una superficie representativa de la película de PMMA tras una exposición a envejecimiento acelerado de 1119 MJ/m^2 . Tras 1119 MJ/m^2 , se observó picado sobre la superficie, pero el resto de la superficie estaba bastante plana. Esta película envejecida apareció transparente e incolora a simple vista para todos los intervalos de exposición detallados en la Tabla 2. Antes y después de la evaluación de la capacidad de limpieza, la transmisión medida fue 91,6% y 86,7%, respectivamente, y la niebla fue 0,6% y 27%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2 (EC 2)

Un vidrio flotante de cal-soda se sometió a ensayo de limpieza con acetona para proporcionar el Ejemplo comparativo 2. El Ejemplo comparativo 2 se evaluó para determinar la resistencia a la abrasión de acuerdo con el Método de evaluación anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 4. El Ejemplo comparativo 2 también se evaluó para determinar la capacidad de limpieza usando el Método de evaluación anterior. Antes y después de la evaluación de la capacidad de limpieza, la transmisión fue 91,8% y 90,0%, respectivamente, y la niebla fue 0,4% y 14,7%, respectivamente.

Ejemplo ilustrativo 1 (EI 1)

Se preparó la solución de revestimiento combinando HDDA, estabilizantes, metil etil cetona (MEK), y l-metoxi-2 propanol según las formulaciones relacionadas en la Tabla 1. Los componentes se mezclaron en recipientes oscuros, que se introdujeron en un agitador hasta que todos los componentes se mezclaron y quedaron mezclados de forma homogénea. La película de PMMA se trató con un tratamiento de corona de nitrógeno a 0,5 J/cm² como se describe en US-7.442.442 (Strobel y col.). El revestimiento de los revestimientos duros se realizó a 15 cm (6 pulg.) de anchura. El revestimiento se aplicó mediante revestimiento de micrograbación inverso con un rodillo moleteado de 27,5 líneas por cm (70 líneas por pulgada [lpi]) para conseguir un espesor del revestimiento de 25 micrómetros (1 milésima). La película se desplazó a 6 metros por minuto (m/min) (20 pies por minuto [fpm]) a través de un horno de 3 m (10 pies) con tres zonas de temperatura sucesivas: 60 °C, 70 °C y 80 °C respectivamente. Tras la eliminación del disolvente, el revestimiento seco se expuso a una lámpara de UV "D" Fusion UV Systems (Gaithersburg, Maryland) de curado ajustada a un 70% de potencia para proporcionar el Ejemplo comparativo 2. Las muestras de esta película se evaluaron según los "Métodos de evaluación", anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 5. Se tomó una micrografía electrónica de barrido a 60.000x de una muestra representativa tras una exposición a envejecimiento acelerado de 1119 MJ/m². Tras 1119 MJ/m², se observó picado sobre la superficie, pero el resto de la superficie estaba bastante plana, aunque no tanto como en el Ejemplo Comparativo 1. Esta película envejecida apareció transparente e incolora a simple vista para todos los intervalos de exposición detallados en la Tabla 2. Como se indica en la Tabla 5, esta formulación no retuvo la adhesión al sustrato PMMA tras la exposición al envejecimiento acelerado.

Ejemplo ilustrativo 2 (EI 2)

El Ejemplo ilustrativo 2 se preparó según el método del Ejemplo ilustrativo 1 con las siguientes modificaciones. Los componentes fueron pentaacrilato "SR-9041" (45%), fotoiniciador "IRGACURE® 184" (0,4%), "IRGACURE® 819" (0,4%) UVA "TINUVIN® 928" de BASF (3,0%), "TINUVIN® 123" HALS (0,4%), MEK (22,5%), y PM (28,1%). La composición se revistió y se curó sobre un sustrato de PET en lugar de un sustrato de PMMA. Una muestra del Ejemplo ilustrativo 2 se evaluó para determinar la niebla antes y después de la exposición de envejecimiento según los métodos de evaluación anteriormente descritos. La niebla inicial fue 2%, y tras una dosis de 820 MJ/m² de exposición total a UV, la niebla medida para el Ejemplo ilustrativo 2 fue 100%. Para comparación, se preparó otra composición de revestimiento usando la misma formulación, salvo que se utilizó HDDA en lugar de pentaacrilato "SR-9041". Esta composición también se revistió y se curó sobre un sustrato PET, que se evaluó para la niebla antes y después de la exposición al envejecimiento. La niebla inicial fue de 0,6% y, tras una dosis de 820 MJ/m² de exposición total a UV, la niebla medida fue 4,4%.

Ejemplos 1A-1E

Las cantidades de los componentes mostrados en la Tabla 1 de los Ejemplos 1A-1E se combinaron en recipientes oscuros, que se mezclaron en un agitador hasta que todos los componentes se mezclaron y quedaron mezclados de forma homogénea. Para las "dispersiones de sílice" de los Ejemplos 1A-1E, se utilizaron las soluciones de sílice coloidal "Sol B". Una película de PMMA se trató con un tratamiento de corona de nitrógeno a 0,5 J/cm² como se describe en US- 7.442.442 (Strobel y col.). El revestimiento de los Ejemplos se realizó a 15 cm (6 pulg.) de anchura. El revestimiento se aplicó mediante revestimiento de micrograbación inverso con un rodillo moleteado de 27,5 líneas por cm (70 lpi) para conseguir un espesor del revestimiento de 25 micrómetros (1 milésima). La película se desplazó a 6 m/min (20 fpm) a través de un horno de 3 m (10 pies) con tres zonas de temperatura sucesivas: 60 °C, 70 °C y 80 °C respectivamente. Tras la eliminación del disolvente, el revestimiento seco se expuso a una lámpara de UV "D" Fusion UV Systems de curado ajustada a un 70% de potencia para proporcionar los Ejemplos 1A-1E. Las muestras de esta película se evaluaron según los "Métodos de evaluación", anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 5. En la Fig. 1 se muestra una micrografía electrónica de barrido a 60.000x de una superficie representativa del ejemplo 1C tras una exposición a envejecimiento acelerado de 746 MJ/m². En la Fig. 2 se muestra una micrografía electrónica de barrido a 60.000x tomada de una superficie representativa del ejemplo 1D tras una exposición a envejecimiento acelerado de 1119 MJ/m². Tras 1119 MJ/m², no se observó picado en el Ejemplo 1D, y el resto de la superficie estaba bastante plana, aunque no tanto como en el Ejemplo Comparativo 1. Todos los Ejemplos 1A, 1B, y 1C mostraron color a simple vista tras 1119 MJ/m² de exposición. Los Ejemplos 1D y 1E, que no contienen sílice coloidal, eran transparentes e incoloros a simple vista tras todos los intervalos de exposición detallados en la Tabla 2. Antes y después de la evaluación de la capacidad de limpieza del Ejemplo 1E la transmisión medida fue 91,7% y 87,3%, respectivamente, y la niebla medida fue 0,4% y 27,3%, respectivamente.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se preparó y se evaluó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ 2 para revestimiento. El Ejemplo 2 apareció transparente e incoloro a simple vista para todos los intervalos de exposición evaluados en la Tabla 2.

5 Ejemplo 3A-3B

Los Ejemplos 3A y 3B se prepararon y se evaluaron según los métodos de los Ejemplos 1A-1C excepto que se usaron las formulaciones mostradas en la Tabla 1 para el EJ3A y EJ3B para revestimiento. En lugar de "SOL B", se utilizaron dispersiones de sílice injertada con PMMA, preparada como se ha descrito anteriormente. Se tomaron micrografías electrónicas de barrido a 60.000x de una superficie representativa de los Ejemplos 3A y 3B tras una exposición a envejecimiento acelerado de 746 MJ/m². Ambas superficies resultaron bastante planas tras dicha exposición. En la Fig. 3 se muestra la superficie del Ejemplo 3A tras el envejecimiento. Tras 1492 MJ/m² de dosis UV total, ambos ejemplos 3A y 3B eran incoloros y transparentes a simple vista.

15 Ejemplo 4

El Ejemplo 4 se preparó y se evaluó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ4 para revestimiento. La "silicona" era el copolímero A acrílico que contiene silicona, preparada como se ha descrito anteriormente. Tras 1492 MJ/m² de exposición de envejecimiento las muestras eran incoloras y transparentes. Antes y después de la evaluación de la capacidad de limpieza del Ejemplo 4, la transmisión medida fue 91% y 88%, respectivamente, y la niebla medida fue 0,4% y 13%, respectivamente.

Ejemplo 5

25 El Ejemplo 5 se preparó y se evaluó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ5 para revestimiento. La "silicona" era el copolímero B acrílico que contiene silicona, preparada como se ha descrito anteriormente. Antes y después de la evaluación de la capacidad de limpieza del Ejemplo 5, la transmisión medida fue 91% y 87,7%, respectivamente, y la niebla medida fue 0,6% y 11,3%, respectivamente.

30 Ejemplo 6

El Ejemplo 6 se preparó y se evaluó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ6 para revestimiento. A continuación, se preparó una mezcla de dispersión de sílice acuosa 50:50 por ciento en peso de sílice coloidal Nalco®8699:Nalco®1050 con un 10% (p/p) de sólidos en agua y se ajustó a un pH de 2-3 con ácido nítrico. Esta dispersión de revestimiento se recubrió como una segunda capa sobre la parte superior del primer revestimiento. La dispersión de revestimiento se aplicó mediante un revestimiento de micrograbado inverso con un rodillo moleteado de 79 líneas por cm (200 lpi) con la velocidad del rodillo de grabado ajustada a 5,5 metros por minuto (18 pies por minuto), buscando un espesor del revestimiento seco de 1 micrómetro. La película revestida se desplazó a 3 metros por minutos (10 pies por minuto) a través de un horno de 3 metros (10 pies) con tres zonas sucesivas de temperatura, cada una de ellas ajustada a 80 °C. Tras aplicar el segundo revestimiento, las muestras de esta película se evaluaron según los "Métodos de evaluación", anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 5.

Ejemplo 7

45 El Ejemplo 7 se preparó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ7 para revestimiento. Se usó HDDMA en lugar de HDDA. Para el revestimiento de la película, las tres zonas sucesivas de temperatura se mantuvieron constantes a 80 °C en cada zona, y el curado por UV se realizó a un ajuste de potencia del 90%. Se midió la niebla inicial, y de nuevo se volvió a medir la niebla tras cada evaluación de la resistencia a la abrasión usando los métodos anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

50 Ejemplo 8

El Ejemplo 8 se preparó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ8 para revestimiento. Se usó HGDMA en lugar de HDDA. Para el revestimiento de la película, la película se desplazó a 3 m/min (10 fpm) a través de un horno de 3 m (10 pies) con tres zonas de temperatura sucesivas que se mantuvieron constantes a 80 °C en cada zona, y el curado por UV se realizó a un ajuste de potencia del 85%. Se midió la niebla inicial, y de nuevo se volvió a medir la niebla tras cada prueba de resistencia a la abrasión usando los métodos anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

60 Ejemplo 9

El Ejemplo 9 se preparó según los métodos de los Ejemplos 1A-1E excepto que se usó la formulación mostrada en la Tabla 1 del EJ9 para revestimiento. Se usó TDDA en lugar de HDDA. Una muestra recubierta se evaluó para determinar la niebla antes y después de evaluar la resistencia a la abrasión según el método de evaluación anterior, y los resultados se muestran en la Tabla 4, a continuación. También se midió el ángulo de contacto con el agua según el método de evaluación anterior, y los resultados se muestran en la Tabla 3, a continuación.

Ejemplo ilustrativo 3

Un primer revestimiento de un sustrato para el Ejemplo ilustrativo 3 se preparó según el método del Ejemplo ilustrativo 1 excepto en que se utilizó la siguiente formulación: Sol B (39,6%), HDDMA (18,6%), fotoiniciador “IRGACURE® 184”, fotoiniciador (0,2%), “IRGACURE® 819” (0,2%), UVA “TINUVIN® 479” (2,0%), “TINUVIN®123” HALS (0,4%), MEK (23,4%), y PM (15,6%), donde todos los porcentajes son porcentajes en peso. Para el revestimiento de la película, las tres zonas sucesivas de temperatura se mantuvieron constantes a 80 °C en cada zona, y el curado por UV se realizó a un ajuste de potencia del 90%. Se preparó una mezcla de dispersión de sílice acuosa a partir de una mezcla 50:50 por ciento en peso de sílice Nalco®8699:Nalco®1050 con un 5% (p/p) de sólidos a pH de 2,5, ajustado con ácido nítrico. Esta dispersión de revestimiento se recubrió como segundo revestimiento sobre la parte superior del primer revestimiento. La dispersión de revestimiento se aplicó mediante un revestimiento de micrograbado inverso con un rodillo moleteado de 59 líneas por cm (150 lpi) con la velocidad del rodillo de grabado ajustada a 5,5 metros por minuto (18 pies por minuto), buscando un espesor del revestimiento seco de 100 a 150 micrómetros. La película revestida se desplazó a 3 metros por minuto (10 pies por minuto) a través de un horno de 3 metros (10 pies) con tres zonas sucesivas de temperatura, cada una de ellas ajustada a 90 °C. Tras aplicar el segundo revestimiento, el valor del ángulo de contacto con el agua medido fue <10, usando el método de evaluación anteriormente descrito. El método de evaluación de la “Adhesión” anteriormente descrito se usó sobre una muestra tras aplicar el segundo revestimiento, y se encontró que los revestimientos se adherían. Tras la aplicación de la suciedad como se describe en el Ensayo de polvo seco, el Ejemplo ilustrativo 3 inhibió una gota de 6,1 unidades de brillo cuando se midió a 20 grados, y una gota de 6,7 unidades de brillo cuando se midió a 60 grados. Por comparación, una muestra que tiene solamente el primer revestimiento del Ejemplo ilustrativo 3 inhibió una gota de 21,4 unidades de brillo cuando se midió a 20 grados, y una gota de 64,6 unidades de brillo cuando se midió a 60 grados. También se midieron las propiedades ópticas del Ejemplo ilustrativo 3 tras el ensayo de polvo seco. El Ejemplo 3 mostró una disminución del 0,1% en la transmitancia y un aumento de la niebla del 1,3% tras la aplicación de la suciedad de polvo seco. En comparación, una muestra que tenía solamente el primer revestimiento del Ejemplo ilustrativo 3 mostró una disminución del 4,0% en la transmitancia y un aumento de la niebla del 15,2% tras la aplicación de la suciedad de polvo seco.

Tabla 1 Formulaciones (%p/p)

EJ	¹ Polímero	Dispersión de sílice	Di(met)acrilato	² Iniciadores	UVA TINUVIN® 479	HALS TINUVIN® 123	Copolímero de silicona	MEK	PM
EJ1	Ninguno	Ninguno	HDDA (36,8)	0,4/0,4	2,0	0,4	Ninguno	36,0	24,0
EJ1A	3,1	Sol B (6,6)	HDDA (30,8)	0,3/0,3	2,0	0,4	Ninguno	36,0	20,5
EJ1B	6,2	Sol B (13,1)	HDDA (24,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	36,0	17,0
EJ1C	3,1	Sol B (26,3)	HDDA (21,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	36,0	10,0
EJ1D	9,3	Ninguno	HDDA (27,8)	0,3/0,3	2,0	0,4	Ninguno	36,0	24,0
EJ1E	14,8	Ninguno	HDDA (22,3)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	36,0	24,0
EJ2	6,2	Sol B (13,2)	HDDA (24,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	31,8	21,2
EJ3A	3,1	Injerto de PMMA (10,0)	HDDA (30,8)	0,3/0,3	2,0	0,4	Ninguno	31,8	21,2
EJ3B	3,1	Injerto de PMMA (40,3)	HDDA (21,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	19,3	12,8
EJ4	14,1	Ninguno	HDDA (21,1)	0,2/0,2	2,0	0,4	A (6,8)	33,1	22,1
EJ5	14,5	Ninguno	HDDA (21,8)	0,2/0,2	2,0	0,4	B (2,7)	34,9	23,3
EJ6	14,8	Ninguno	HDDA (22,3)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	36,0	24,0
EJ7	6,2	Sol B (13,2)	HDDMA (24,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	31,8	21,2
EJ8	6,2	Sol B (13,2)	NGDMA (24,7)	0,2/0,2	2,0	0,4	Ninguno	31,8	21,2

EJ9	14,9	Ninguno	TDDA (22,3)	0,2/0,2	1,9	0,4	Ninguno	27,9	32,1
-----	------	---------	-------------	---------	-----	-----	---------	------	------

¹ El polímero fue el copolímero “PARAL01D@B44” para todos los Ejemplos, excepto el Ejemplo 2, que utiliza el copolímero “PARALOID@B48N”. ² Los iniciadores fueron “IRGACURE® 184” e “IRGACURE® 819”.

Tabla 2 Niebla

5

Niebla (%)						
Dosis UV Total (MJ/m ²)						
Ejemplo	0	373	746	1119	1492	1865
CE1	0,3	0,9	0,7	0,8	1,0	1,2
IE1	0,3	0,5	0,5	0,8	1,0	1,7
EJ1A	0,3	0,4	0,5	1,0	2,6	3,6
EJ1B	0,3	0,3	0,4	0,8	1,0	2,0
EJ1C	0,2	0,4	0,6	2,1	7,0	9,3
EJ1D	0,3	0,4	0,5	0,8	1,0	1,0
EJ1E	0,3	0,5	0,8	1,3	1,2	-----
EJ2	0,4	0,4	-----	-----	-----	-----
EJ3A	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9	-----
EJ3B	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	-----
EJ4	0,4	0,6	0,8	1,1	1,3	-----
EJ5	0,6	1,2	1,9	1,6	-----	-----
EJ6	0,5	0,4	-----	-----	-----	-----

Tabla 3 Tabla de datos: Ángulo de contacto con agua sésil

Ángulo de contacto con agua sésil (grados)						
Dosis UV Total (MJ/m ²)						
Ejemplo	0	373	746	1119	1492	1865
CE1	70	65	64	64	66	64
IE1	91	65	62	58	63	62
EJ1A	90	42	37	0	0	0
EJ1B	89	40	39	0	0	0
EJ1C	90	20	0	0	0	0
EJ1D	93	62	65	62	64	60
EJ1E	94	56	67	65	63	-----
EJ2	72	53	-----	-----	-----	-----
EJ3A	70	59	59	66	~ 64	-----
EJ3B	72	64	62	68	~ 64	-----
EJ4	96	88	70	69	69,3	-----
EJ5	101	78	63	66	-----	-----
EJ6	<10	0,0	-----	-----	-----	-----
EJ9	90,9	-----	-----	-----	-----	-----

10 Tabla 4 Medición de niebla tras el ensayo de abrasión con arena descendente

Niebla tras el ensayo de abrasión con arena descendente (%)		
Ejemplo	Antes	Después
CE1	0,3	27,0
IE1	0,3	11,2
CE2	-----	6,0
EJ1A	0,3	11,2
EJ1B	0,3	11,1
EJ1C	0,2	7,4
EJ1D	0,3	13,8

EJ1E	0,3	18,4
EJ2	0,4	10,0
EJ3A	0,3	8,8
EJ3B	0,3	14,6
EJ4	0,4	16,3
EJ5	0,6	14,8
EJ6	0,5	19,0
EJ7	0,4	16,7
EJ8	0,6	14,0
EJ9	0,3	22,8

Tabla 5 Adhesión antes y después del envejecimiento acelerado

Adhesión al sustrato tras exposición a UV						
Ejemplo	Dosis UV Total (MJ/m ²)					
	0	373	746	1119	1492	1865
IE1	sí	no	no	no	no	no
EJ1A	sí	sí	sí	sí	sí	sí
EJ1B	sí	sí	sí	sí	sí	sí
EJ1C	sí	sí	sí	sí	sí	sí
EJ1D	sí	sí	sí	sí	sí	sí
EJ1E	sí	sí	sí	sí	sí	sí
EJ2	sí	sí	-----	-----	-----	-----
EJ3A	sí	sí	sí	sí	sí	-----
EJ3B	sí	sí	sí	sí	sí	-----
EJ4	sí	sí	sí	sí	sí	-----
EJ5	sí	sí	sí	sí	-----	-----
EJ6	sí	sí	-----	-----	-----	-----

- 5 La presente descripción no está limitada a las realizaciones descritas anteriormente sino que debe estar controlada por las limitaciones establecidas en las siguientes reivindicaciones y cualquier equivalente de las mismas. Esta descripción se puede practicar adecuadamente en ausencia de cualquier elemento no descrito específicamente en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
 un polímero o copolímero de metacrilato de metilo que tiene un peso molecular promedio en peso de al
 5 menos 50.000 gramos por mol, tal como se determina mediante cromatografía de exclusión molecular;
 un monómero que comprende al menos uno de un diacrilato de alquileo, dimetacrilato de alquileo,
 diacrilato de cicloalquileo, o dimetacrilato de cicloalquileo, en donde el al menos uno de un diacrilato
 de alquileo, dimetacrilato de alquileo, diacrilato de cicloalquileo, o dimetacrilato de cicloalquileo
 10 constituye al menos 80 por ciento en peso del monómero; y
 un estabilizante de la luz ultravioleta, en donde el estabilizante es un absorbente de UV, un estabilizante
 de luz de amina impedida, o una combinación de los mismos.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero o copolímero de metacrilato
 de metilo tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 75.000 gramos por mol.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero o copolímero de
 metacrilato de metilo es poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de metacrilato de metilo y al menos
 uno de un acrilato o metacrilato de alquilo C₂-C₈ o un acrilato o metacrilato de cicloalquilo C₃-C₈.
4. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el diacrilato
 de alquileo monomérico o un dimetacrilato de alquileo monomérico comprende al menos uno de
 diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, o dimetacrilato de neopentilglicol.
5. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además
 25 comprende un copolímero acrílico que contiene silicona.
6. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además
 comprende partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros.
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en donde las partículas de sílice son partículas
 de sílice de superficie modificada, modificadas con poli(metacrilato de metilo).
8. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación del
 monómero que comprende al menos uno de diacrilato de alquileo, dimetacrilato de alquileo, diacrilato
 35 de cicloalquileo, o dimetacrilato de cicloalquileo y el polímero o copolímero de metacrilato de metilo
 está en un intervalo de 0,75:1 a 10:1.
9. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que además
 comprende al menos uno de un disolvente orgánico o un fotoiniciador.
10. La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el
 estabilizador de la luz ultravioleta comprende al menos uno de un benzotriazol, una benzofenona, una
 triazina, o un estabilizador de luz de amina impedida.
11. Un artículo que comprende un sustrato polimérico y un primer revestimiento sobre una superficie del
 sustrato polimérico, en donde el primer revestimiento se puede obtener curando la composición de
 revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. El artículo de la reivindicación 11, en donde el sustrato polimérico es uno termoplástico que comprende
 50 al menos uno de un acrílico, un poliéster, un policarbonato o una mezcla de un poli(fluoruro de vinilideno)
 y poli(metacrilato de metilo).
13. El artículo de la reivindicación 12, en donde el sustrato polimérico comprende poli(metacrilato de metilo),
 y en donde la superficie del sustrato polimérico se trata mediante corona de nitrógeno.
14. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que además comprende un segundo
 revestimiento colocado sobre el primer revestimiento, en donde el segundo revestimiento comprende
 partículas de sílice que tienen un tamaño de partículas promedio de hasta 500 nanómetros.
15. El artículo de la reivindicación 14, en donde al menos una parte de las partículas de sílice tienen un
 60 tamaño de partículas promedio de hasta 40 nanómetros.

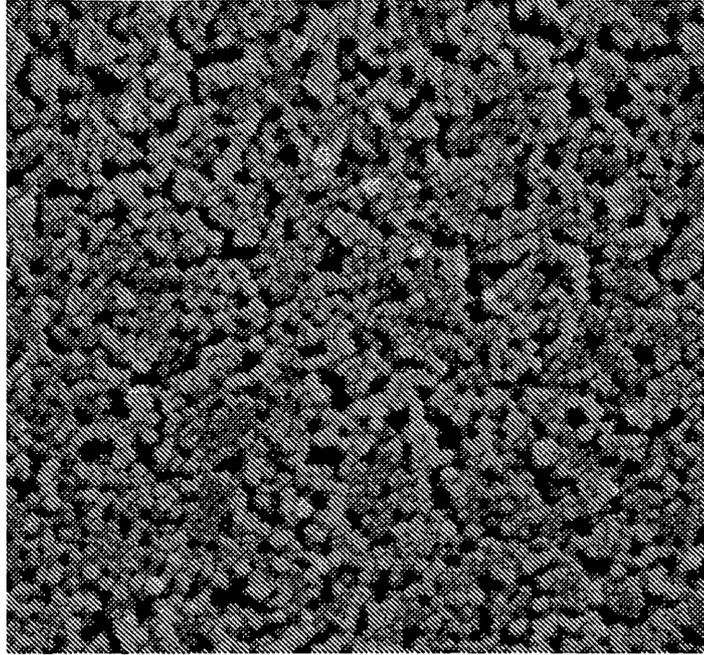


FIG. 1

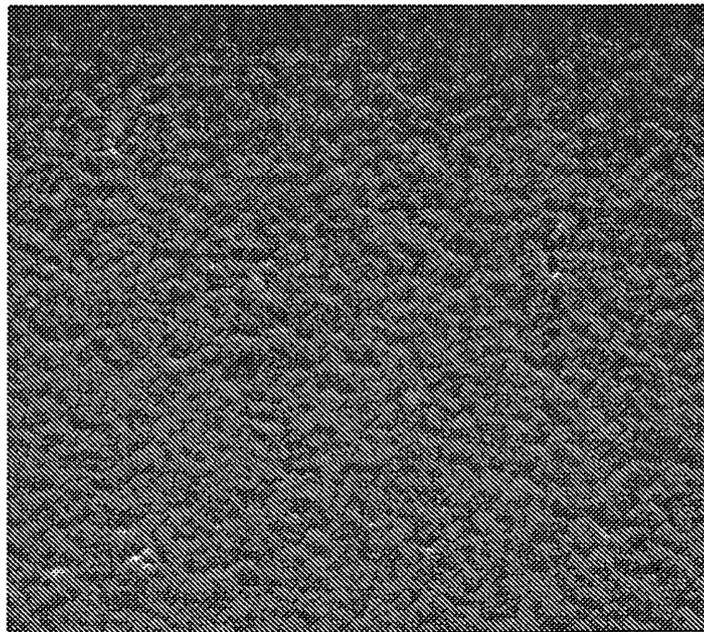


FIG. 2

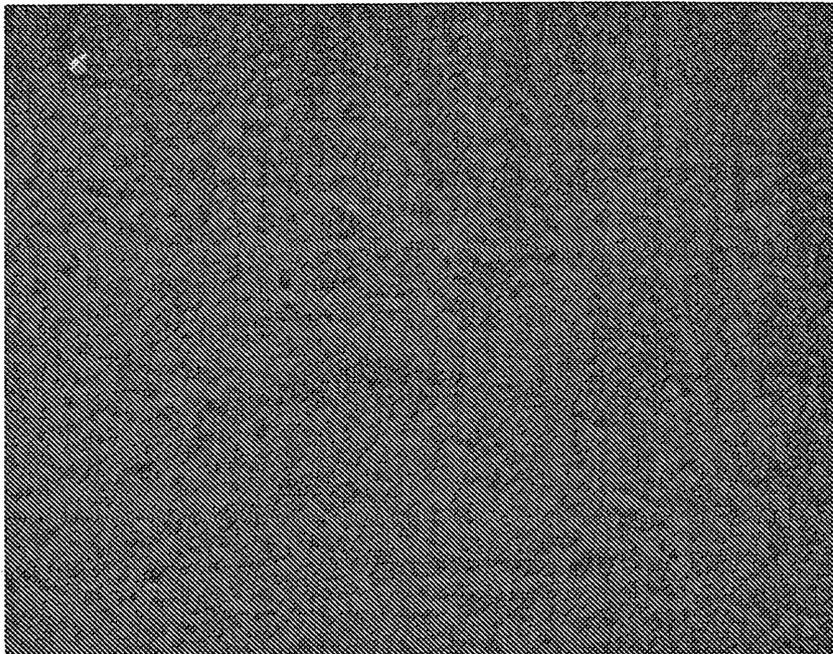


FIG. 3