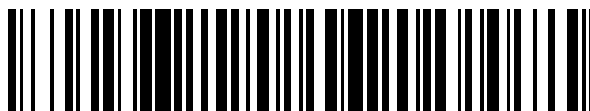


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 432**

51 Int. Cl.:

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

C09D 7/62 (2008.01)

C09D 7/40 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2014** **PCT/US2014/069306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015** **WO15089045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2014** **E 14827304 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 3080212**

54 Título: **Formulaciones de imprimación estables y recubrimientos con nanodispersión de óxidos de metal modificados**

30 Prioridad:

11.12.2013 US 201314102880

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

24.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURUGESAN, KARTHIKEYAN;
RAMAKRISHNAN, INDUMATHI;
HAYES, ROBERT F. y
WELLER, KEITH J.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 725 432 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

Formulaciones de imprimación estables y recubrimientos con nanodispersión de óxidos de metal modificados

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a formulaciones de imprimación estables y recubrimientos con nanodispersión de óxidos de metal modificados. Las formulaciones producen películas que tienen excelentes características ópticas y de adhesión, y alta capacidad de filtración de UV y estabilidad térmica.

Antecedentes de la invención

- 10 Los materiales poliméricos, tales como policarbonato, son alternativas prometedoras al vidrio para su uso como materiales estructurales en una diversidad de aplicaciones, incluyendo aplicaciones de automoción, transporte y acristalamiento arquitectónico, donde el aumento en la libertad de diseño, los ahorros en peso y las características de seguridad mejoradas están en alta demanda. Los sustratos de policarbonato simples, sin embargo, están limitados por su ausencia de resistencia a la abrasión, agentes químicos, UV y climatología y, por lo tanto, tienen que protegerse con recubrimientos ópticamente transparentes que alivien las limitaciones anteriores en las aplicaciones mencionadas anteriormente.

- 15 Para conferir resistencia a la abrasión a los materiales poliméricos, los sustratos de policarbonato en general se recubren con recubrimiento duro de silicona termocurable. La escasa resistencia a la intemperie del policarbonato, por otro lado, se aborda con la adición de materiales orgánicos o inorgánicos de absorción de UV en el recubrimiento duro de silicona. Sin embargo, la incorporación de absorbentes de UV, especialmente de base orgánica, en la capa de silicona termocurable a menudo da lugar a un rendimiento inferior de resistencia a la abrasión.

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

- 25 Se ha divulgado que las composiciones del recubrimiento duro pueden proporcionar protección UV y resistencia a la abrasión a los sustratos de plástico y les posibilita para aplicaciones de exteriores. Los absorbentes orgánicos de UV incorporados en las formulaciones de recubrimiento proporcionan características de resistencia a la intemperie al recubrimiento. Sin embargo, la fotodegradación inherente y la volatilidad de los absorbentes orgánicos limitan el rendimiento de resistencia a la intemperie de estos recubrimientos durante un periodo prolongado de tiempo. Además, la adición de absorbentes orgánicos de UV en las formulaciones de imprimación puede reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) de la imprimación debido al efecto plastificante. Esto limitará la temperatura máxima a la que puede someterse el artículo recubierto mientras está en servicio. Los óxidos de metales inorgánicos como partículas de óxido de cerio, óxido de titanio y óxido de cinc pueden proporcionar protección UV en formulaciones de recubrimiento. Sin embargo, la incorporación de partículas en la matriz de recubrimiento puede afectar negativamente a la transparencia de los recubrimientos debido a un gran tamaño de partícula (>200 nm de diámetro) y un alto desacoplamiento del índice de refracción (RI) entre la partícula y la matriz. La publicación internacional WO 2006/073856 A2 divulga composiciones curables con ultravioleta que contienen preferiblemente nanopartículas de circonia cristalinas diferenciadas con modificación superficial reactiva o copolimerizable en una mezcla de resina monomérica/oligomérica polimerizable. En el mismo, en la modificación superficial de las nanopartículas, se prefiere funcionalidad acrilato y metacrilato sobre la funcionalidad no reactiva o no polimerizable. Las mezclas que contienen una mayoría de nanopartículas cuyo tamaño varía de 10-30 nm junto con una minoría de partículas cuyo tamaño varía de aproximadamente 80-150 nm producen composiciones altamente transparentes y duraderas. Aunque hay nanopartículas inorgánicas disponibles en el mercado en medio acuoso, la incorporación de estos soles en formulaciones de matrices/recubrimientos poliméricos no acuosos a menudo da lugar a condiciones en que se produce aglomeración de las partículas, produciendo formulaciones de recubrimiento inestables.

- 30 Por lo tanto, es técnicamente problemático incorporar materiales inorgánicos de absorción de UV en forma de una dispersión coloidal en una composición de recubrimiento de base orgánica, con o sin la presencia de sílice coloidal en la composición de recubrimiento. El problema se refiere a la capacidad de obtener estabilidad a largo plazo de las dispersiones de absorbente inorgánico de UV, es decir, la capacidad de inhibir la aglomeración de las partículas coloidales de los absorbentes inorgánicos de UV. Las dispersiones estables de nanopartículas inorgánicas a altas concentraciones proporcionan las propiedades máximas de filtración de UV y una buena uniformidad de la película recubierta mientras se mantiene la transparencia y la resistencia a la abrasión. Por ejemplo, el documento EP 0732356A2 divulga el uso de organosol de óxido de cerio derivado de sol acuoso de óxido de cerio y la incorporación de nanopartículas de óxido de cerio en las formulaciones de imprimación acrílicas. La técnica anterior divulga que se requiere agua como codisolvente en las formulaciones para estabilizar la nanopartícula de óxido de

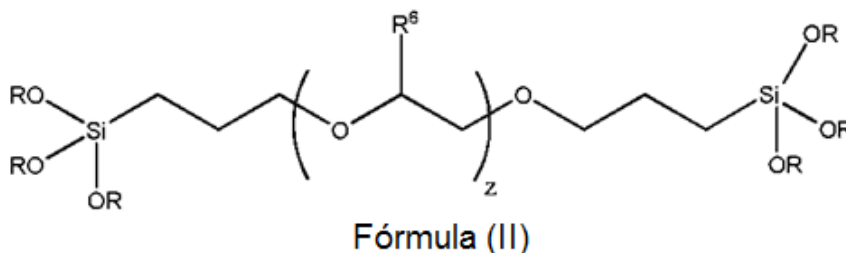
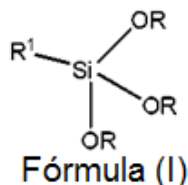
cerio en las soluciones poliméricas orgánicas. El documento EP 0732356A2 divulga en sus ejemplos formulaciones que contienen PMMA que tienen relaciones ponderales de agua a ceria de 0,09 o mayor. También debe apreciarse que las formulaciones que contienen PMMA con bajo contenido de sólidos (2,3 %) y bajo contenido de agua (<1,6 %) demostraron dar películas de imprimación turbias. Aunque se divulgan formulaciones con mayores contenidos de sólidos ($\geq 5,9$ %), todos los ejemplos presentados tienen un alto contenido de agua ($\geq 4,0$ %) y no se divulga información sobre el moldeo de recubrimientos a partir de soluciones de formulación de imprimación con alto contenido de sólidos y bajo contenido de agua. Para aplicaciones prácticas, se prefieren formulaciones de imprimación de mayor contenido de sólidos y menor contenido de agua. Además, aunque se describen soluciones de recubrimiento estables y se usan para moldear películas delgadas, de baja turbidez, transparentes, no se da información sobre la duración de la estabilidad en almacenamiento de las formulaciones de recubrimiento o la robustez de la adhesión al policarbonato en una exposición prolongada de remojo en agua. Dichos atributos de rendimiento en general se consideran importantes si los recubrimientos tienen que considerarse útiles en aplicaciones que requieren exposición en exteriores. Es importante considerar que el agua es un antidisolvente para PMMA, así como muchos otros polímeros acrílicos, por lo que es importante limitar la concentración de agua en la formulación de imprimación para evitar la precipitación de la resina polimérica en la disolución.

Por tanto, existe una necesidad continuada de un método de recubrimiento protector y composición para sustratos poliméricos que sea eficaz para proporcionar resistencia de tipo abrasión, resistencia a la intemperie en exteriores a largo plazo en una estructura que sea más fácil de fabricar de lo que está actualmente disponible en la técnica para el conocimiento de los autores de la presente invención. Se cree que la presente invención proporciona una respuesta a esa necesidad.

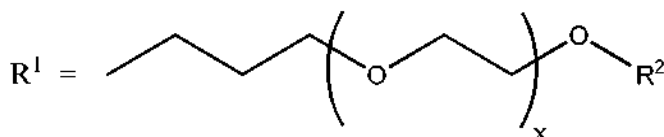
Compendio de la invención

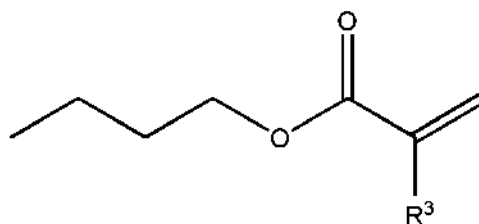
En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de imprimación, que comprende:

(a) nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional, teniendo dicho resto de silano organofuncional la estructura de fórmula I o II,

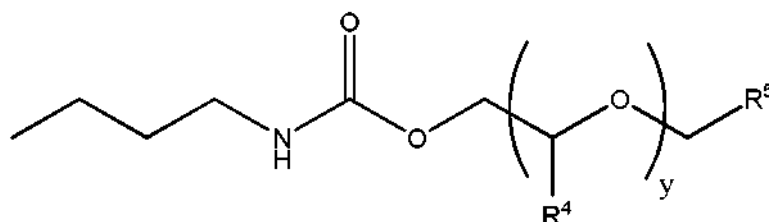


en la que en la fórmula (I), R^1 es





0



o en la que R^1 es un resto que contiene grupo funcional, en la que dicho resto que contiene grupo funcional de R^1 se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos; en la que cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; en la que cada R^2 y R^5 es independientemente $-\text{CO}-\text{CH}_3$; en la que cada R^3 , R^4 y R^6 es independientemente hidrógeno o metilo; y en la que x, y y z cada uno es un número entero independientemente seleccionado de 1 a 50.

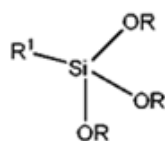
(b) un polímero orgánico; y

(c) uno o más disolventes.

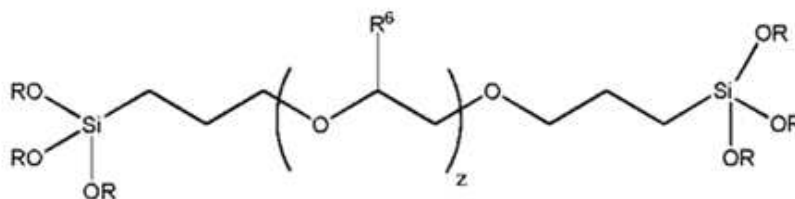
De forma ventajosa, el resto que contiene grupo funcional de R^1 se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos. De forma ilustrativa, el resto que contiene grupo funcional de R^1 se selecciona adecuadamente de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OMe}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OEt}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, o el resto de silano organofuncional se selecciona de $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$, $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una película de imprimación en un sustrato, que comprende:

(a) de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 50 % en peso de nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional, teniendo dicho resto de silano organofuncional la estructura de fórmula I o II:

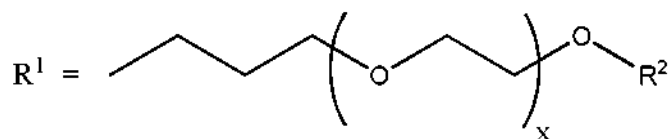


Fórmula (I)

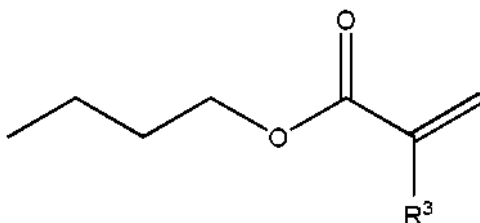


Fórmula (II)

en la que en la fórmula (I), R¹ es

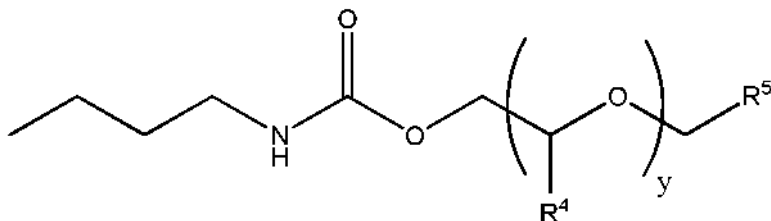


o



5

o



- o en la que R¹ es un resto que contiene grupo funcional, en la que dicho resto que contiene grupo funcional de R¹ se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos; en la que cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; en la que cada R² y R⁵ es independientemente -CO-CH₃; en la que cada R³, R⁴ y R⁶ es independientemente hidrógeno o metilo; y en la que x, y y z cada uno es un número entero independientemente seleccionado de 1 a 50, y
(b) de un 50 a un 99 % en peso de un polímero orgánico, basándose dichos porcentajes ponderales en el peso total de dicha película.

- De forma ventajosa, el resto que contiene grupo funcional de R¹ se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos. De forma ilustrativa, el resto que contiene grupo funcional de R¹ se selecciona adecuadamente de -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂, -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OMe, -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OEt, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, o el resto de silano organofuncional se selecciona de (MeO)_a(EtO)_{3-a}SiCH₂CH₂NHC(O)C(CH₃)=CH₂, (i-PrO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂, (MeO)₃SiCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂C(O)OMe, (i-PrO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂, (MeO)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃, (EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂ y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un sustrato, tal como un sustrato de policarbonato o acrilato, recubierto con la composición de imprimación anterior.

- En otro aspecto, la presente invención se refiere a un sustrato, tal como un sustrato de policarbonato o acrilato, recubierto con la película de imprimación anterior. Este sustrato también puede recubrirse con un recubrimiento duro de silicona.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un artículo que comprende un sustrato recubierto con la película de imprimación anterior y sobrerrecubierto con un recubrimiento duro de silicona.

- Breve descripción de las figuras

La siguiente descripción detallada de la invención se entenderá mejor cuando se tome junto con las varias figuras, en que:

La figura 1 es un gráfico que muestra la absorbancia de UV de formulaciones de imprimación que tienen ceria de la invención;

La figura 2 es un gráfico que muestra los datos de dispersión de luz dinámica para composiciones de la invención:

La figura 3 es una micrografía de TEM para la imprimación que contiene ceria de la invención (ejemplo 8 de formulación de imprimación, tabla 2) con el ensamble de recubrimiento duro.

Descripción detallada de la invención

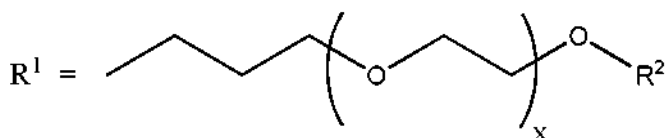
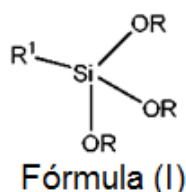
La presente invención se refiere al uso de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie como absorbentes de UV en una composición de recubrimiento, reemplazando los absorbentes orgánicos de UV convencionales. Las nanopartículas inorgánicas se compatibilizan con la matriz de imprimación modificando su superficie con silano funcionalizado y dispersándolas uniformemente en el recubrimiento sin aglomeración, minimizando de este modo los efectos negativos sobre las propiedades ópticas del sustrato recubierto final y proporcionando larga vida útil de la disolución de recubrimiento. Los sustratos recubiertos finales tienen buenas propiedades ópticas, así como buena adhesión a largo plazo en condiciones de ensayo duros. Los silanos funcionales se usan para modificar la superficie de óxido de cerio, y se prepararon nanosoles de óxido de cerio estables en medio orgánico. Los recubrimientos de imprimación resultantes junto con el recubrimiento superior de silicona muestran mayor transmitancia, menor turbidez y buena adhesión a sustratos de policarbonato en condiciones normales y duros según lo necesario para aplicaciones tales como acristalamiento de automóviles y arquitectónico.

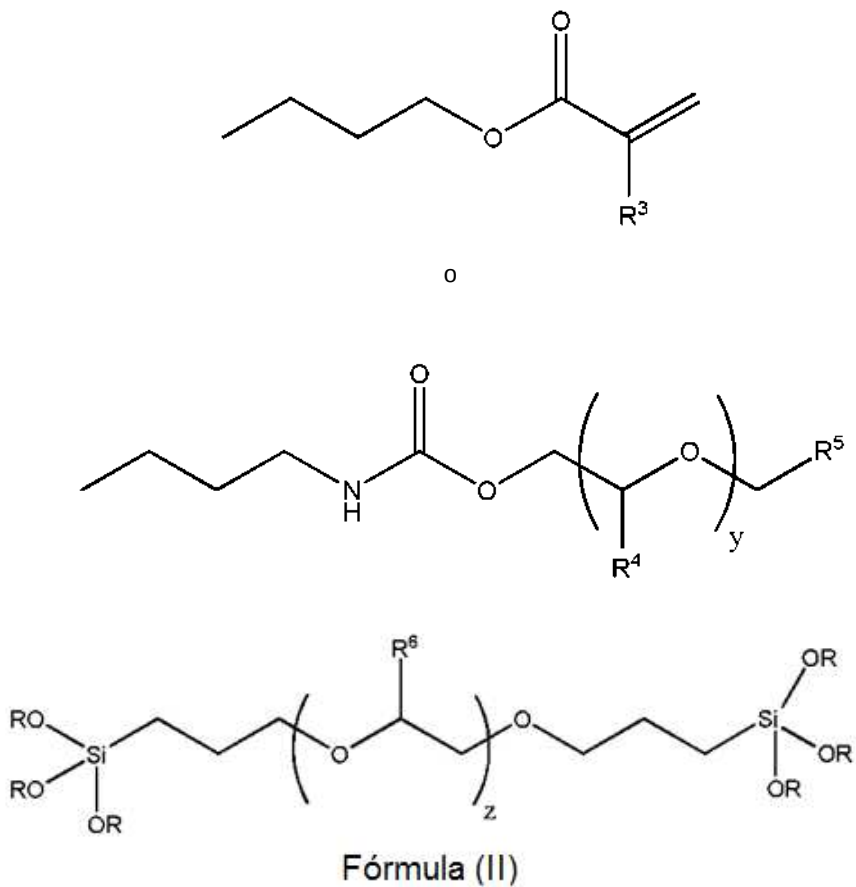
Las nanopartículas, en general, pueden definirse como partículas con dimensiones en el intervalo de uno a unos pocos cientos de nanómetros. Para aplicaciones de recubrimientos transparentes, se requiere que el tamaño de la nanopartícula esté por debajo de un determinado límite para no dispersar la luz que está pasando a través del recubrimiento. En general se entiende que nanopartículas con dimensiones de menos de $\lambda/2$ no dispersan luz de λ , donde λ es la longitud de onda de la luz y, por lo tanto, no alterará la transparencia de la matriz en que están incorporadas. Por tanto, no podrían usarse partículas con un diámetro >190 nm en recubrimientos transparentes sin alterar la transmisión o turbidez de la luz visible que pasa a través de la película de recubrimiento.

La composición de imprimación de la invención contiene (a) nanopartículas de óxido de metal modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional; (b) un polímero orgánico; y (c) uno o más disolventes. Cada uno de estos componentes se describe en mayor detalle a continuación.

Las nanopartículas de óxido de metal son nanopartículas de óxido de cerio. La cantidad de las nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional en las composiciones de la invención varía preferiblemente de un 0,1 a un 10 % en peso, más preferiblemente de un 0,1 a un 5 % en peso y mucho más preferiblemente de un 0,5 a un 3 % en peso, todos basados en el peso total de la composición. Sin el deseo de limitarse a teoría particular alguna, se cree que la naturaleza de las fuerzas de unión entre el óxido de cerio y el resto organofuncional es unión no covalente. Además, se cree que los restos de silano individuales ofrecen estabilidad física a las nanopartículas modificadas en superficie en suspensión debido a repulsión estérica atribuible a los restos de silano.

El resto de silano organofuncional usado en la composición de la invención preferiblemente tiene la estructura de fórmula I o II:





5 R = cadena de carbono de alquilo 1-12, igual o diferente

10 R¹ puede ser grupos descritos en la fórmula (I) y también grupos que contienen amino como -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂, carbamatos como -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OMe, -CH₂CH₂CH₂NHC(O)OEt, grupos vinilo -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, silanos que contienen funcionalidad vinilo y amida como (MeO)_a(EtO)_{3-a}SiCH₂CH₂NHC(O)C(CH₃)=CH₂, silanos de éster de vinilo como (i-Pro)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂, (MeO)₃SiCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂C(O)OMe, (i-Pro)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂, (MeO)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃, (EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂OC(O)C(Me)=CH₂ y también otros silanos que contienen funcionalidades amino, carbamato, éster, carboxilato y las combinaciones de las mismas.

$$R^2, R^5 = \text{CO-CH}_3$$
$$R^3, R^4, R^6 = H \text{ or } CH_3$$

15 x=1-50; preferiblemente 1-25 y más preferiblemente entre 5-15

y=1-50; preferiblemente 1-25; más preferiblemente entre 2-15

z=1-50; preferiblemente 1-25; más preferiblemente entre 5-15

En algunas realizaciones preferidas el resto de silano organofuncional es 2-metoxi(polietilenoxi)-₉₋₁₂ propiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, 2-[(acetoxi(polietilenoxi)propil]-trietoxisilano, carbamatosilano de éter propílico de tripropilenglicol, óxido de bis(3-trietoxisililpropil)polietileno, carbamatosilano de éter monobutílico de trietilenglicol, aminosilano, acrilatosilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trimetoxisilano, [metoxi(polietilenoxi)propil]-trimetoxisilano y combinaciones de los mismos.

La cantidad del resto de silano organofuncional que modifica la superficie de las nanopartículas de óxido de cerio preferiblemente varía de un 0,1 a un 50 % en peso, basado en el peso total de las nanopartículas de óxido de cerio, y más preferiblemente varía de un 5 a un 30 % en peso, basado en el peso total de las nanopartículas de óxido de cerio.

El componente polímero orgánico de la invención no está particularmente limitado. Los polímeros adecuados útiles en la composición de la invención incluyen, aunque sin limitación, homo y copolímeros de acrilatos de alquilo, poliuretanos, policarbonatos, hexaacrilatos de uretano, triacrilatos de pentaeritritol, polivinilpirrolidona, polivinilbutirales, poli(etilentereftalato), poli(butilentereftalato) así como combinaciones de estos. En una realización preferida, el polímero orgánico es polimetilmetacrilato. La cantidad del polímero orgánico en la composición de la

invención varía preferiblemente de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 15 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 10 % en peso y mucho más preferiblemente de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 8 % en peso, todos basados en el peso total de la composición.

Además de las nanopartículas de óxido de cerio modificadas con un resto de silano organofuncional y un polímero orgánico (por ejemplo, acrílico) descrito anteriormente, la composición de imprimación de la invención incluye un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado. El disolvente ejemplar incluye alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butano, metoxipropanol, etilenglicol, éter butílico de dietilenglicol o combinaciones de los mismos. Otros disolventes orgánicos polares tales como acetona, metiletilcetona, éter monopropílico de etilenglicol y 2-butoxietanol, también pueden utilizarse. En realizaciones preferidas, el disolvente usado es uno o más seleccionados de 1-metoxi-2-propanol, alcohol de diacetona (DAA), acetilacetona, ciclohexanona, metoxipropilacetato, cetonas, éter glicólico y mezclas de los mismos. La cantidad de disolvente en la composición de la invención varía preferiblemente de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 99 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 85 a aproximadamente un 99 % en peso y mucho más preferiblemente de aproximadamente un 90 a aproximadamente un 97 % en peso, todos basados en el peso total de la composición. La composición de la invención puede incluir además aditivos adicionales opcionales tales como agentes de absorción de UV, agentes antienrojecimiento, agentes niveladores, lubricantes superficiales, antioxidantes, estabilizantes de la luz, tensioactivos, agentes absorbentes de IR y combinaciones de los mismos.

Las nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con resto de silano organofuncional pueden prepararse mezclando las nanopartículas de óxido de cerio y silano organofuncional en un disolvente adecuado, eliminando el agua y el disolvente, por ejemplo, al vacío para producir un residuo líquido viscoso o de gel, y disolviendo el residuo en un disolvente orgánico tal como alcohol de diacetona o 1-metoxi-2-propanol. La composición de imprimación de esta invención puede prepararse simplemente mezclando las nanopartículas modificadas en superficie, el polímero acrílico y cualquier ingrediente opcional en un disolvente. El orden de mezcla de los componentes no es crítico. La mezcla puede conseguirse mediante cualquier medio conocido para un experto en la materia, por ejemplo, molienda, mezcla, agitación y similares. Las composiciones de imprimación con carga variable de nanopartículas modificadas en superficie de CeO_2 se encuentra que son estables durante varios meses o más de un año.

Las composiciones de imprimación de la invención pueden recubrirse adecuadamente sobre un sustrato polimérico tal como una superficie de plástico. Los ejemplos de dichos plásticos incluyen materiales poliméricos orgánicos sintéticos, tales como polímeros acrílicos. Por ejemplo, poli(metilmecacrilato) y similares; poliésteres, por ejemplo, poli(etilentereftalato), poli(butilentereftalato) y similares; poliamidas, poliimidas, copolímero de acrilonitrilo-estireno, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, poli(cloruro de vinilo), polietileno y similares, policarbonatos y copolicarbonatos, policarbonatos de alta temperatura.

El sustrato preferido se forma de policarbonato o una resina acrílica. Los policarbonatos son materiales especialmente preferidos para sustratos transparentes debido a sus excelentes propiedades físicas, mecánicas y químicas. En general, la elección del sustrato finalmente se determina por el uso final contemplado.

Una vez se ha recubierto la composición de imprimación de la invención sobre un sustrato por recubrimiento por flujo, recubrimiento de inmersión, recubrimiento de centrifugación o cualquier otro método conocido para los expertos en el campo, se deja secar por eliminación de cualquier disolvente, por ejemplo, por evaporación, dejando de ese modo un recubrimiento seco. El calentamiento de la composición de imprimación, para ayudar en la evaporación de los disolventes puede hacerse hasta una temperatura máxima definida por la temperatura de distorsión de calor del sustrato para proporcionar una capa de imprimación que está libre de disolvente.

La capa de imprimación formada a partir de la composición de imprimación de la invención es eficaz para proporcionar adhesión de una capa de recubrimiento superior resistente a la abrasión a un sustrato y puede usarse como parte de un artículo recubierto de la invención. Por tanto, de acuerdo con otra realización de la invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sustrato polimérico, una capa de imprimación dispuesta sobre al menos una superficie de dicho sustrato y una capa de recubrimiento duro de silicona resistente a la abrasión dispuesta sobre dicha capa de imprimación, en la que dicha capa de imprimación se prepara a partir de cualquier composición de imprimación de la invención divulgada en la presente memoria.

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

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes de la invención divulgada y

reivindicada en la presente memoria. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius salvo que se indique explícitamente lo contrario.

Ejemplos

Preparación de soles de CeO₂

- 5 Ejemplo comparativo S-1: Preparación de sol de óxido de cerio funcionalizado en superficie usando polietilenoxipropiltrimetoxisilano (PEO silano)

Se colocaron 50 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso acuoso, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Después se añadió gota a gota 1,0 g de PEO silano (Momentive Performance Materials, A1230) a la dispersión de óxido de cerio seguido de la adición de 40 g de 1-metoxi-2-propanol. La adición del disolvente elevó la temperatura de la mezcla de reacción de 25 °C a 34 °C. Después de agitar la mezcla de reacción durante 12 h, se separaron los componentes volátiles a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~50 % en peso de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El contenido de sólidos finales del nanosol de ceria fue de un 49,76 %, el contenido de agua final fue de un 26,7 %. El sol parecía de color amarillo, traslúcido y estable durante varios meses.

- 15 Ejemplo comparativo S-2: Preparación de nanosol de óxido de cerio modificado con silano, con polietilenoxipropiltrimetoxisilano (PEO silano) al 15 % en peso.

Se colocaron 100 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso acuoso, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Después se añadieron gota a gota 3,0 g de PEO silano (Momentive Performance Materials, A1230) a la dispersión de CeO₂ seguido de la adición de 80 g de 1-metoxi-2-propanol. La adición del disolvente elevó la temperatura de la mezcla de reacción de 25 °C a 34 °C. Después se separaron los componentes volátiles a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~50 % en peso de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El contenido de sólidos finales del nanosol de ceria fue de un 51,72 %, el contenido de agua final fue de un 25,6 %. El sol parecía de color amarillo, transparente y estable durante varios meses.

- 25 Ejemplo S-3: Síntesis de sol de ceria basado en carbamatosilano con éter monobutílico de trietilenglicol (TEGMBE)

Se colocaron 50 g de dispersión de óxido de cerio (Nyacol, al 20 % en peso, estabilizado con acetato, 10-20 nm, pH 3,0) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 2,0 g de carbamatosilano basado en éter monobutílico de trietilenglicol (sintetizado a partir de éter monobutílico de trietilenglicol e isocianatopropiltrióxido de silano) y se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Después se añadieron 80 g de 1-metoxi-2-propanol a la mezcla y los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~33 % en peso de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El contenido de sólidos finales del nanosol de ceria fue de 32,39 % y sin agua restante en la disolución. El sol era estable, transparente y de color amarillo claro.

Ejemplo S-4: Sol de ceria basado en acetoxi polietilenoxipropiltrimetoxisilano

35 Se colocaron 20 g de dispersión de óxido de cerio (Nyacol, al 20 % en peso, estabilizado con acetato 10-20 nm, pH 3,0) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 0,8 g de acetoxi polietilenoxipropiltrimetoxisilano (Gelest) y se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Después se añadieron 35 g de 1-metoxi-2-propanol y los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~25 % de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El nanosol de ceria era un sol transparente amarillo estable con un contenido de sólidos finales de un 26,59 % y sin agua restante en la disolución.

Ejemplo S-5: Preparación de sol de óxido de cerio funcionalizado en superficie usando γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano al 5 % en peso

45 Se colocaron 100 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso acuoso, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadió gota a gota 1,0 g de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (A174 Momentive Performance Materials) a la dispersión de CeO₂ seguido de los 80 g de etanol. Después de agitar la mezcla durante 5 h a 80 °C, los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). El residuo resultante era un gel que podía volver a disolverse en alcohol de diacetona para dar un sol de ceria estable. Los sólidos finales del sol disuelto de nuevo fue de 2,81 % en peso. El sol era de aspecto pardusco oscuro y traslúcido.

Ejemplo S-6: Preparación de sol de óxido de cerio funcionalizado en superficie usando γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano al 20 % en peso

Se colocaron 50 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 2,0 g de

5 γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (Momentive Performance Materials A174). La mezcla de reacción se transformó en un gel en 5 minutos desde la adición. Se añadieron aproximadamente 40 g de Dowanol a la mezcla de reacción para disolver el gel y los componentes volátiles se separaron al vacío (30 mbar). La separación al vacío se continuó hasta que los sólidos en el residuo del recipiente alcanzaron ~15 % en peso. Se añadieron 15 g de alcohol de diacetona a la mezcla de reacción y se continuó la eliminación de volátiles a presión reducida. La separación se detuvo una vez que los sólidos del residuo del recipiente alcanzaron un 20-22 % en peso. El sol final tenía sólidos de un 22 % en peso, el contenido de agua final era de un 24,7 %.

10 Un proceso modificado relacionado ayuda a estabilizar la ceria en una cantidad inferior de DAA y estabilizó satisfactoriamente la ceria modificada en mezcla de disolventes MP y DAA. La modificación es esencialmente en la separación de la mezcla de disolventes como se da a continuación en el ejemplo S-7.

Ejemplo S-7: Preparación de sol de óxido de cerio funcionalizado en superficie usando gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano al 20 % en peso mediante intercambio de disolvente modificado

15 Se colocaron 200 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso de sólidos, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 8,0 g de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (de Momentive Performance Materials, A174) seguido de 175 g de 1-metoxi-2-propanol. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, tiempo durante el cual se transformó en un sol opaco. Se separaron 85 g de material volátil de la mezcla de reacción al vacío (290 mbar) a 70 °C. Se añadieron 80 g adicionales de 1-metoxi-2-propanol al residuo del recipiente y se repitió la separación al vacío para eliminar los componentes volátiles adicionales. Este proceso se repitió un total de 3 veces, después de lo cual se añadieron 30 g de alcohol de diacetona para dar un sol de ceria estable, pardo, traslúcido (rendimiento final de 105 g), que tenía sólidos finales de un 47 %, y sin agua restante en la disolución. El tamaño de las nanopartículas de ceria en el sol se midió usando dispersión de luz dinámica (figura 2). Se observó que un 80 % de las partículas de ceria tenían un promedio de radio de 36 nm.

Ejemplo S-8

25 Se repitió el ejemplo S-5 para obtener un sol de ceria amarillo pardusco en alcohol de diacetona con sólidos finales de un 23.6 % en peso

Ejemplo S-9: Preparación de sol de óxido de cerio funcionalizado en superficie usando un 20 % en peso de N¹-(3-(trimetoxisilil)propil)etano-1,2-diamina

30 Se colocaron 20 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso acuoso, estabilizado con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 0,8 g de N¹-(3-(trimetoxisilil)propil)etano-1,2-diamina (de Momentive Performance Materials, A1120) a la dispersión de CeO₂ seguido de los 20 g de metoxipropanol. Un precipitado blanco que se formó inicialmente se dispersó después de agitar durante unos pocos minutos para dar un sol verdoso traslúcido. Después de agitar la mezcla durante 2 h a 25 °C, se añadieron 15 g de 1-metoxi-2-propanol y los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). Se añadió 1 g acetilacetona al residuo para dar un sol traslúcido pardo estable con un contenido de sólidos finales de un 8,8 %.

Ejemplo comparativo CS-1

40 Se colocaron 50 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso de sólidos, estabilizada con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. No se añadió silano durante el proceso. Después se añadieron 71 g de 1-metoxi-2-propanol y los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~21 % de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El nanosol de cerio era opaco y de color amarillo pajizo con partículas de sólido que sedimentaban en pocos minutos. El contenido de sólidos final fue de un 20,79 % el contenido de agua fue de un 8,3 %.

45 Ejemplo comparativo CS-2

50 Se colocaron 25,13 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso de sólidos, estabilizada con ácido acético al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Después se añadió gota a gota 1,0 g de metiltrimetoxisilano (Momentive Performance Materials) a la dispersión de CeO₂ y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 35 g de 1-metoxi-2-propanol y los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). Cuando el residuo en el recipiente alcanzó ~20 % de sólidos, se detuvo la separación al vacío. El nanosol de cerio era traslúcido y de color amarillo pajizo verdoso con partículas sólidas que sedimentaban en unos pocos minutos. El contenido de sólidos finales fue de un 20,13 %, el contenido de agua fue de un 13,9 %.

Ejemplo comparativo CS-3

55 Se colocaron 20 g de dispersión de óxido de cerio (Aldrich, al 20 % en peso acuoso, estabilizada con ácido acético

al 2,5 %) en un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética. Se añadieron gota a gota 0,8 g de glicidoxipropiltrimetoxi (de Momentive Performance Materials, A-187) a la dispersión de CeO₂ seguido de 20 g de 1-metoxi-2-propanol. Después de agitar la mezcla 2 h a 25 °C, se añadieron 15 g adicionales de 1-metoxi-2-propanol a la mezcla y después los componentes volátiles se separaron a 50 °C al vacío (30 mbar). El sol concentrado resultante mostró la formación de un precipitado amarillo claro de ceria en la disolución. El contenido de sólidos finales fue de un 20 %; sin agua restante en la disolución.

Preparación de formulaciones de imprimación

Se prepararon diversos ejemplos de formulaciones de imprimación mezclando una disolución de PMMA con un sol de óxido de cerio dado y, opcionalmente, disolvente adicional y un agente de control del flujo (tabla 1 y tabla 2). Las soluciones de PMMA se prepararon disolviendo resina de PMMA en una mezcla de 1-metoxi-2-propanol (85 % en peso) y alcohol de diacetona (15 % en peso). Las diluciones del disolvente se hicieron con una mezcla 85:15 (relación ponderal) de 1-metoxi-2-propanol:alcohol de diacetona. Los componentes se combinaron en un frasco de vidrio o polietileno de tamaño apropiado, después se agitaron bien para mezclarlos. Se permitió que las muestras reposaran durante al menos 1 h antes de la aplicación de recubrimiento.

Tabla 1. Formulación de formulaciones de imprimación de ejemplo

Ejemplo	Disolución de PMMA		Sol de CeO ₂		Disolvente	BYK331	Estabilidad del sol*	Estabilidad* de la imprimación
	Sólidos	Carga (g)	Ejemplo	Carga (g)	Carga (g)	Carga (g)		
1**	4,26 %	40,0	S-1	0,38	-	0,017	>12 meses	>12 meses
2**	4,26 %	40,0	S-1	0,60	-	0,017	>12 meses	>12 meses
3**	4,26 %	40,0	S-1	0,84	-	0,017	>12 meses	>12 meses
4**	4,26 %	40,0	S-1	1,10	-	0,017	>12 meses	>12 meses
5**	4,26 %	40,0	S-1	1,44	-	0,017	>12 meses	>12 meses
6**	4,26 %	40,0	S-1	1,80	-	0,017	>12 meses	>12 meses
7**	6,14 %	35,0	S-2	1,45	-	0,017	>12 meses	>12 meses
8**	6,14 %	35,0	S-2	2,50	-	0,017	>12 meses	>12 meses
9	6,40 %	20,0	S-3	1,70	8,5	0,017	>12 meses	>12 meses
10	6,40 %	20,0	S-3	2,13	10,5	0,017	>12 meses	>12 meses
11	6,40 %	20,0	S-4	2,07	8,5	0,017	>12 meses	>8 meses
12	6,40 %	20,0	S-4	2,59	10,5	0,017	>12 meses	>8 meses
13	5,10 %	50	S-6	1,59		0,0006	>12 meses	>12 meses
14	5,10 %	50	S-6	2,18		0,0006	>12 meses	>12 meses
15	5,10 %	50	S-6	2,95		0,0006	>12 meses	>12 meses
16	5,10 %	50	S-6	3,86		0,0006	>12 meses	>12 meses
17	5,10 %	50	S-6	5		0,0006	>12 meses	>12 meses
18	4,00 %	35	S-7	0,46	-	0,017	>12 meses	>12 meses
19	4,00 %	35	S-7	0,61	-	0,017	>12 meses	>12 meses
20	4,00 %	35	S-7	0,76	-	0,017	>12 meses	>12 meses
21	4,00 %	35	S-7	0,91	-	0,017	>12 meses	>12 meses
Ejemplo comparativo C-1	Imprimación que contiene UVA orgánico						NA	>12 meses
Ejemplo comparativo C-2	5,56 %	20,0	CS-1	0,74		0,01	Inestable <30 min Opaco	Inestable <1 min Opaco
Ejemplo comparativo	5,56 %	10,0	CS-2	0,69		0,01	Inestable <30 min Opaco	Inestable <1 min Opaco
Ejemplo comparativo C-4	5,56 %	8,3	Aldrich	0,866		0,01	Estable >2 meses	Inestable <2 días

* "Estabilidad" se refiere a que la sedimentación de partículas/separación de fases no se observaba en condiciones de almacenamiento ambientales durante el periodo de tiempo indicado.

** no de acuerdo con la invención, ejemplos comparativos

Tabla 2: Detalles de las formulaciones de imprimación para espectroscopia de UV-visible y estudios de calorimetría diferencial de barrido

Ejemplo	Disolución de PMMA		Sol de CeO ₂		BYK331	Estabilidad de la imprimación
	Sólidos	Carga (g)	Ejemplo	Carga (g)	Carga (g)	
22	5,99%	50,1	S-8	1,56	0,01	Estable, >12 meses
23	5,99%	50,12	S-8	2,20	0,01	Estable, >12 meses
24	5,99%	30,19	S-8	1,57	0,01	Estable, >12 meses
25	5,99%	35,23	S-8	2,35	0,01	Estable, >12 meses
26	4,1%	55,3	S-5	5,10	0,0006	Estable, >12 meses
27	4,1%	49,9	S-5	10,78	0,0006	Estable, >12 meses
28	4,1%	41,0	S-5	20,43	0,0006	Estable, >12 meses

Ejemplo comparativo C-1: Preparación de imprimación que contiene absorbente de UV orgánico

A un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml (RBF) se le añadieron 41,85 g de alcohol de diacetona y 327,15 g de 1-metoxi-2-propanol. El RBF se equipó con un condensador de reflujo y un agitador suspendido. La agitación se inició, entonces se añadieron lentamente 15,77 g de resina de PMMA a través de un embudo de polvo. La mezcla se calentó suavemente hasta reflujo para disolver el PMMA. Después de enfriar de nuevo hasta temperatura ambiente, se añadieron 5,20 g de 2,4-dibencilresorcinol y 0,03 de BYK331 a la disolución de PMMA y se dejó en agitación durante ~1 h. Se preparó un total de 300 g de líquido amarillo claro. La disolución tenía un contenido de sólidos de un 7,9 % en peso.

Ejemplo comparativo C-2

A 20 g de disolución de PMMA al 5,56 % en peso se le añadió 0,74 g de sol de ceria CS-1 con 0,010 g de BYK331. La mezcla de imprimación se agitó bien para dispersar el sol de ceria que produjo una formulación opaca de color amarillo pajizo. La formulación preparada era inestable y se volvió muy viscosa con la precipitación de las partículas de ceria.

Ejemplo comparativo C-3

A 10 g de una disolución de PMMA al 5,5 % en peso se le añadió 0,60 g de sol de ceria CS-2 junto con 0,010 g de BYK331. La mezcla de imprimación se agitó bien para dispersar el sol de ceria que produjo una formulación opaca de color amarillo pajizo.

Ejemplo comparativo C-4

A 8,3 g de disolución de PMMA (5,56 % en peso), se le añadió gota a gota 0,866 g de sol de ceria (Aldrich, al 20 % en peso de sólidos, estabilizada con ácido acético al 2,5 %) seguido de 0,01 g de BYK331 y se agitó vigorosamente. Se dispersó un gel de ceria formado con la adición del sol de ceria a la imprimación, triturando con una espátula durante varios minutos, que produjo una formulación muy adherente y viscosa de imprimación con dispersión de ceria.

Preparación de paneles de policarbonato recubiertos

Las formulaciones de imprimación de la tabla 1 se recubrieron sobre placas de policarbonato de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se limpiaron placas de policarbonato (PC) (6 x 6 x 0,3 cm) con una corriente de gas N₂ para eliminar cualquier partícula de polvo que estuviera adherida a la superficie, seguido por aclarado de la superficie con isopropanol. Las placas entonces se dejaron secar dentro de la campana de humos durante 20 min. Entonces se aplicaron las disoluciones de imprimación a las placas de PC por recubrimiento por flujo. El disolvente en las soluciones de recubrimiento de imprimación se dejó que vaporizaran en la campana de humos durante ~20 minutos (22 °C, 45 % de HR) y después se colocaron en un horno de circulación de aire precalentado a 125 °C durante 45 min. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, las placas de PC imprimadas se recubrieron entonces por flujo con disolución de recubrimiento duro AS4700. Después de secar durante ~20 minutos (22 °C, 45 % de HR), las placas recubiertas se colocaron en un horno de circulación de aire precalentado a 125 °C durante 45 min.

Propiedades recubiertas

Se midieron las características ópticas (transmisión y turbidez) usando un instrumento de protección contra turbidez BYK Gardner ASTM D1003. La adhesión inicial se midió usando un ensayo de adhesión de entramado de acuerdo con ASTM D3002/D3359. La adhesión se clasifica en una escala de 5B-0B, siendo 5B indicativo de la máxima adhesión. La adhesión después de inmersión en agua se hizo sumergiendo las placas de PC recubiertas en agua caliente a 65 °C seguido de ensayo de adhesión de entramado a diferentes intervalos de tiempo. El tamaño de partículas de las nanopartículas de ceria se midió usando el instrumento de dispersión de luz Viscotek-Dynamic en disolución al 1 % de los soles en 1-metoxi-2-propanol. La morfología de los recubrimientos se estudió usando la marca TEM-Tecnai, en muestras sometidas a micrótopo, en modo de transmisión de campo brillante.

Tabla 3: Propiedades recubiertas de imprimación que contienen óxido de cerio

Ejemplo	% en peso de CeO ₂ *	% en peso de agua	% de T	Turbidez	Adhesión		
					Inicial	Remojo en agua	Duración
1**	9,07	0,30	91,6	0,56	5B	5B	>10 días
2**	13,54	0,39	91,6	0,51	5B	5B	>10 días
3**	17,90	0,55	91,5	0,51	5B	5B	>10 días
4**	22,10	0,71	91,0	0,75	5B	5B	>10 días
5**	26,92	0,93	90,85	0,71	5B	5B	>10 días
6**	31,35	1,15	90,1	2,18	5B	5B	>10 días
7**	22,59	1,02	90,6	0,7	5B	5B	>10 días
8**	32,95	1,71	90,2	0,77	5B	5B	>10 días
9	26,85	0,00	88,8	0,42	5B	5B	>10 días
10	31,20	0,00	88,5	0,45	5B	5B	>10 días
11	25,11	0,00	84	2,47	5B	5B	>10 días
12	29,28	0,00	86,5	1,66	5B	5B	>10 días
13	10,34	0,76	91,2	0,11	5B	5B	>10 días
14	13,57	1,03	89,8	0,35	5B	5B	>10 días
15	17,39	1,38	89,0	0,3	5B	5B	>10 días
16	21,42	1,77	85,0	2,0	5B	5B	>10 días
17	25,84	2,25	80,8	1,52	5B	5B	>10 días
18	11,52	0,00	91,3	0,88	5B	5B	>10 días
19	14,57	0,00	90,3	1,23	5B	5B	>10 días
20	17,37	0,00	90,2	1,3	5B	5B	>10 días
21	19,96	0,00	89,6	1,76	5B	5B	>10 días
C-1	-	0,00	91,8	0,69	5B	5B	>10 días
C-2	12,05	0,30	85,25	29,96	5B	5B	>10 días
C-3	17,32	0,90	85,92	32,24	5B	5B	>10 días
C-4	26,86	7,32	83,64	4,41	5B	5B	>10 días

* % de ceria en la película seca = peso total de ceria x 100/sólidos totales
 **: no de acuerdo con la invención, ejemplos comparativos

Peso total de ceria en la formulación = sólidos de carga de sol de ceria x A/100

$$A = 100 - B;$$

$$B = C \times 100 / (C + D)$$

- 5 A = % en peso de ceria en la fracción no volátil del sol
 B = % en peso de silano hidrolizado en la fracción no volátil del sol
 C = peso de hidrolizado de silano = n.º de moles de silano x PM del silano, silano hidrolizado
 D = peso de ceria acuosa comercial en preparación de sol

- 10 La fracción de ceria presente en la fracción no volátil del sol de ceria añadido a la formulación de imprimación se calcula como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4: Detalles para calcular el % en peso de ceria en la película de imprimación seca

Sol	Silano	PM de silano	Peso de silano (g)	Peso de silano hidrolizado (C) (g)	% de silano hidrolizado en fracción no volátil de sol (B)	Peso de ceria recogida de preparación de sol (D)	% de ceria en fracción no volátil de sol (A)
S-1*	Polietilenoxipropil trimetoxisilano	525	1,00	0,92	8,42	10,00	91,58
S-2*	Polietilenoxipropil trimetoxisilano	525	3,00	2,76	12,13	20,00	87,87
S-3	TEGMBE carbamato trietoxisilano	354	2,00	1,53	13,24	10,00	86,76
S-4	Acetoxipropiltrimetoxi silano(500-700)	600	0,80	0,74	15,68	4,00	84,32
S-5	Metacriloxi propiltrimetoxisilano	248,35	1,00	0,83	3,99	20,00	96,01
S-6	Metacriloxi propiltrimetoxisilano	248,35	2,00	1,66	14,25	10,00	85,75

Sol	Silano	PM de silano	Peso de silano (g)	Peso de silano hidrolizado (C) (g)	% de silano hidrolizado en fracción no volátil de sol (B)	Peso de ceria recogida de preparación de sol (D)	% de ceria en fracción no volátil de sol (A)
S-7	<u>Metacriloxi propiltrimetoxisilano</u>	<u>248,35</u>	<u>8,00</u>	<u>6,65</u>	<u>14,25</u>	<u>40,00</u>	<u>85,75</u>
CS-2	<u>Metiltrimetoxisilane</u>	<u>136,22</u>	<u>1,00</u>	<u>0,69</u>	<u>12,10</u>	<u>5,03</u>	<u>87,90</u>
*: No de acuerdo con la invención, ejemplos comparativos							

Los soles de ceria preparados como se menciona en los ejemplos S-3 a S-7 eran todos estables durante un año, variando los sólidos de un 20-50 % en peso. En general, todos los soles parecen de color amarillo claro a amarillo oscuro y eran de aspecto transparentes a traslúcido. Por ejemplo, el sol preparado como en los ejemplos S-3 y S-4 eran de color amarillo claro a oscuro y de aspecto transparente mientras que los soles de los ejemplos S-5, S-6, S-7 eran de color amarillo pardusco y traslúcidos. Por otro lado, el sol descrito en el ejemplo comparativo CS-1 era opaco y de color blanco con escasa estabilidad en disolución, precipitando la ceria en pocas horas desde la preparación. Se observó una tendencia similar en el aspecto y la estabilidad en el caso del ejemplo comparativo CS-2. Estas observaciones indicaron claramente que la modificación con silano de la ceria confiere buena estabilidad y dispersión en disolventes orgánicos, lo que es esencial para la preparación de formulaciones de imprimación estables con alta carga de ceria.

Las formulaciones de imprimación preparadas con soles de ceria mencionadas en los ejemplos S-3 a S-7 eran estables en formulaciones de imprimación a cargas de ceria que varían de un 10 % en peso a un 35 % en peso en la película seca. Las formulaciones de disolución de imprimación eran transparentes y de color amarillo claro, con excelente estabilidad durante más de un año en condiciones ambientales. Por el contrario, las formulaciones de imprimación C-2 y C-3, preparadas con soles de ceria CS-1 y CS-2, respectivamente, eran opacas y de aspecto amarillo pajizo. Las formulaciones de disolución de imprimación eran inestables y la ceria precipitaba completamente en un día desde la formulación inicial. La formulación de imprimación CE-4 era estable y traslúcida, pero muy viscosa, lo que hacía difícil de recubrir. Esto probablemente se debía a la elevada acción del agua como antisolvente para el PMMA en disolución.

Los recubrimientos hechos con las formulaciones de imprimación que contenían soles de ceria preparados en los ejemplos S-3 a S-7 mostraron muy buena transparencia cercana a un 90 % y valores de turbidez de menos de uno.

Todas las muestras recubiertas de los ejemplos 9-21 en la tabla 3 mostraron buena adhesión inicial clasificada en 5B y la adhesión después del ensayo de remojo en agua a 65 °C era 5B durante un mínimo de 10 días para todas las muestras, con varios estables incluso hasta 30 días. El análisis de TEM (figura 3) del recubrimiento (ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención), tabla 3) revela una distribución uniforme de nanopartículas de ceria en la capa de imprimación de PMMA, que es necesaria para dar buenas características ópticas incluso a altas cargas de ceria. Es evidente que usando un nanosol de ceria funcionalizado con silano, es posible incorporar nanopartículas de ceria en las composiciones de recubrimiento sin afectar significativamente a las propiedades ópticas y de adhesión en el ensamblaje de cubrimiento.

El promedio del tamaño de partícula de las nanopartículas de ceria en el sol acuoso no modificado comercial está en el intervalo de 5-40 nm. En cuanto a la funcionalización superficial, las partículas se cubren con la matriz de siloxano que produce un ligero aumento en el tamaño de las partículas. Además, los mayores valores de transmisión de luz de los recubrimientos finales son evidencias de que el tamaño de las partículas está por debajo de un valor mínimo para afectar a las propiedades ópticas de los recubrimientos finales. El radio hidrodinámico de las nanopartículas de ceria funcionalizadas en superficie se midió usando el método de dispersión de luz dinámica. Los resultados están en tabla para el sol de ceria acuoso comercial y los soles de ceria modificados de la tabla 5. Los datos apoyan la conclusión de que la modificación de la nanopartícula de óxido de cerio con los silanos encontrada útil para esta invención no causa un aumento en el tamaño de las partículas que causaría la dispersión de luz visible.

Tabla 5: Mediciones de los tamaños de partícula dadas por el método de DLS

Entrada	Sol de ceria	Promedio de DLS Rh (fracción volumétrica)
1*	<u>Sol de ceria acuoso no modificado comercial</u>	<u>5 nm (63 %), 22 nm (37 %)</u>
2*	<u>15 % de sol de ceria modificado A1230 (ejemplo S-2)</u>	<u>54 nm (100 %)</u>
3	<u>20 % de sol de ceria modificado A174 (ejemplo S-7)</u>	<u>9 nm (20 %), 35 nm (80 %)</u>
*: no de acuerdo con la invención, ejemplo comparativo		

Mediciones de absorción de UV:

Se prepararon los ejemplos 22-25 de formulaciones de imprimación, que contenían ceria modificada con silano (S-8) con un 5 % en peso de metacriloxipropiltrimetoxisilano, y se recubrieron sobre portaobjetos de vidrio Corning sencillos. Los portaobjetos de vidrio se limpiaron con agua, se secaron con paño y después se limpiaron con flujo

con IPA. El IPA restante se secó rápidamente colgando los portaobjetos dentro de la campana de humos durante 20 minutos. Los portaobjetos de vidrio se purgaron con una corriente de nitrógeno y después se recubrieron por flujo con las formulaciones preparadas. Después de que se vaporizara el disolvente durante 20 minutos dentro de la campana de humos, los portaobjetos se curaron en un horno de aire a 125 °C durante 45 minutos. Cada formulación tenía una carga de ceria diferente como se muestra en la tabla 2. La absorción de UV de estas formulaciones de imprimación recubiertas se midió y comparó con la formulación de imprimación del ejemplo comparativo C-1. La figura 1 muestra la absorbancia de estos recubrimientos (que contiene un 10-20 % en peso de ceria en la matriz de imprimación) a un grosor de ~2 micrómetros. Como se ilustra en la figura 1, la película que contiene CeO₂ a una carga de ceria de un 20 % en peso muestra un valor de absorbancia similar a 330 nm en comparación con C-1 a un grosor de 2,0 micrómetros.

Tabla 6: Carga de ceria en formulaciones de imprimación para estudios de absorción de UV

<u>Ejemplo</u>	<u>% en peso de ceria en el recubrimiento</u>
<u>22</u>	<u>10,45</u>
<u>23</u>	<u>14,10</u>
<u>24</u>	<u>16,23</u>
<u>25</u>	<u>19,88</u>

Propiedades térmicas

Los ejemplos 26-28, las formulaciones de imprimación que contienen un 5,68, 12,33, y 24,33 % en peso respectivamente de ceria modificada con metacriloxipropiltrimetoxisilano (del ejemplo de sol S-5) se prepararon mezclando disolución de PMMA y sol de ceria y BYK331 como se describe para los ejemplos de imprimación previos. Una pequeña parte, ~1 g se colocó entonces en una copa de aluminio y se calentó a 125 °C durante 45 minutos para producir copos sólidos de la imprimación. Se realizó DSC en los materiales sólidos para medir la T_g del sólido. El ejemplo comparativo C-1 que contiene ~25 % de absorbente orgánico de UV y de PMMA puro se preparó de una manera similar y también se examinó usando DSC. La carga de ceria y los valores de T_g se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Formulación de imprimación, carga de ceria y valores de T_g para películas de imprimación que contienen nanoceria.

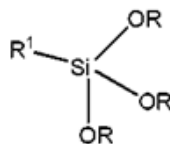
<u>Ejemplo</u>	<u>% de ceria</u>	<u>Tg (°C)</u>
<u>26</u>	<u>5,68</u>	<u>120</u>
<u>27</u>	<u>12,33</u>	<u>118</u>
<u>28</u>	<u>24,33</u>	<u>117</u>
<u>C-1*</u>	<u>-</u>	<u>81</u>
<u>PMMA*</u>	<u>0 %</u>	<u>124</u>
<u>*Ejemplo comparativo</u>		

La T_g de PMMA puro fue de aproximadamente 124 °-121 °C que se reduce hasta 81 °C en presencia de absorbente orgánico de UV como se indica por la T_g en el ejemplo comparativo C-1. Por otro lado, las formulaciones de imprimación de los ejemplos 26, 27 y 28 de la tabla 5 muestran valores de T_g de 120, 118 y 117, respectivamente, lo que muestra una desviación mínima de la temperatura de transición vítrea de PMMA incluso a una carga de ceria de un 24 % en peso. Esto ofrece la ventaja de permitir condiciones de mayor temperatura de trabajo con la imprimación que contiene ceria sobre las imprimaciones que contienen absorbente orgánico de UV.

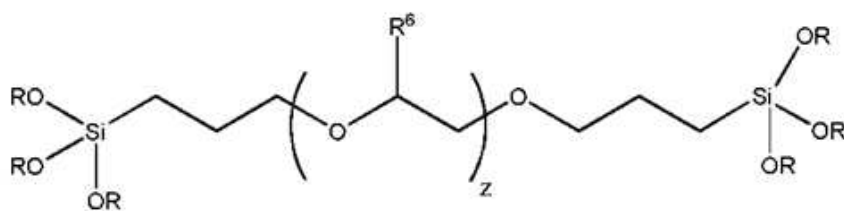
REIVINDICACIONES

1. Una composición de imprimación, que comprende:

(a) nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional, teniendo dicho resto de silano organofuncional la estructura de fórmula I o II,

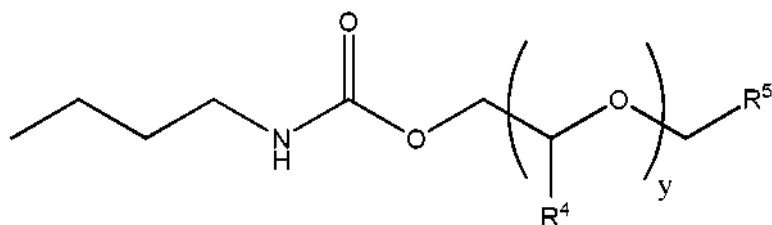
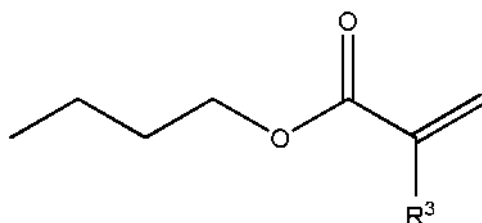
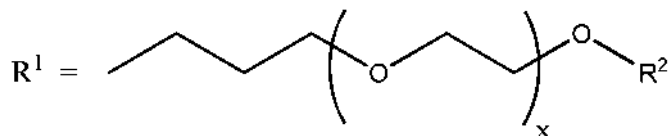


Fórmula (I)



Fórmula (II)

en la que en la fórmula (I) R¹ es

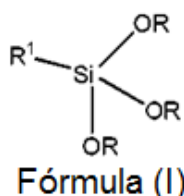


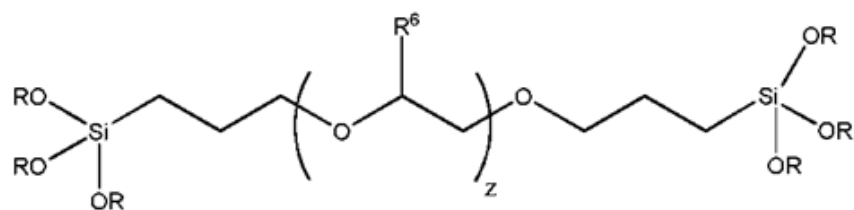
o en la que R¹ es un resto que contiene grupo funcional, en la que dicho resto que contiene grupo funcional de R¹ se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos; en la que cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; en la que cada R² y R⁵ es independientemente -CO-CH₃; en la que cada R³, R⁴ y R⁶ es independientemente hidrógeno o metilo; y en la que x, y y z cada uno es un número entero independientemente seleccionado de 1 a 50.

(b) un polímero orgánico; y

(c) uno o más disolventes.

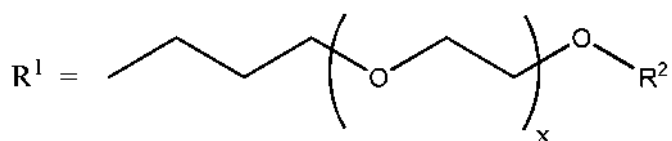
2. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que dicho grupo funcional R^1 se selecciona de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OMe}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{OEt}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, o en la que el resto de silano organofuncional se selecciona de $(\text{MeO})_a(\text{EtO})_{3-a}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,
 5 $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$,
 $(\text{i-PrO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ y combinaciones de los mismos.
3. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que x, y y z son independientemente números enteros de 1 a 25.
- 10 4. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que x, y y z son independientemente números enteros de 2 a 15.
- 15 5. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que dicho resto de silano organofuncional se selecciona del grupo que consiste en 2-metoxi(polietileno)9-12 propiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, 2-[(acetoxi(polietileno)propil]-triethoxisilano, carbamatosilano de éter propílico de tripropilenglicol, óxido de bis(3-trietoxisililpropil)polietileno, carbamatosilano de éter monobutílico de trietilenglicol, aminosilano, acrilatosilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trimethoxisilano, [metoxi(polietileno)propil]-trimethoxisilano y combinaciones de los mismos.
- 20 6. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que dicho polímero orgánico se selecciona del grupo que consiste en homo y copolímeros de acrilatos de alquilo, poliuretanos, policarbonatos, hexaacrilatos de uretano, triacrilatos de pentaeritritol, polivinilbutirales, poli(etilentereftalato), poli(butilentereftalato) y combinaciones de los mismos.
7. La composición de imprimación de la reivindicación 6, en la que dicho polímero orgánico es polimetilmetacrilato.
8. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en 1-metoxi-2-propanol, alcohol de diacetona, acetilacetona, ciclohexanona, metoxipropilacetato, cetonas, éter glicólico, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados y mezclas de los mismos.
- 25 9. La composición de imprimación de la reivindicación 1, que contiene además agua en una cantidad de un 0,1 a un 4 % en peso, basada en el peso total de dicha composición de imprimación.
10. La composición de imprimación de la reivindicación 9, en la que dicha agua está presente en una cantidad de menos de un 2 % en peso, basada en el peso total de dicha composición de imprimación.
- 30 11. La composición de imprimación de la reivindicación 9, en la que la relación ponderal de agua a óxido de cerio en dicha composición es de 0,01 a 0,08.
12. La composición de imprimación de la reivindicación 9, en la que dicho resto de silano comprende de un 0,1 a un 50 % en peso, basado en el peso total de dichas nanopartículas de óxido de cerio, en la que dicho disolvente comprende de un 80 a un 99 % en peso, basado en el peso total de la composición, y en la que dichas nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional comprenden de un 0,1 a un 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.
- 35 13. Una película de imprimación sobre un sustrato, que comprende:
- (a) de un 0,1 a un 50 % en peso de nanopartículas de óxido de cerio modificadas en superficie con un resto de silano organofuncional, teniendo dicho resto de silano organofuncional la estructura de fórmula I o II:



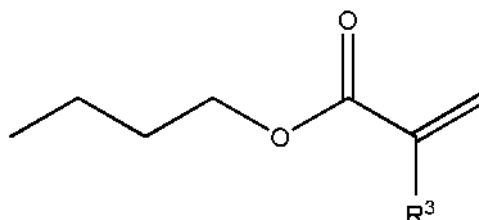


Fórmula (II)

en la que en la fórmula (I) R^1 es

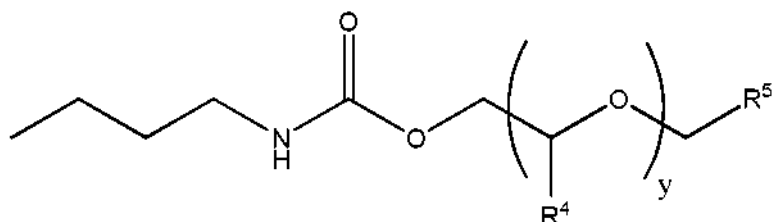


o



5

o



o en la que R^1 es un resto que contiene grupo funcional, en la que dicho resto que contiene grupo funcional de R^1 se selecciona de amino, carbamato, vinilo, amida, éster, carboxilato y combinaciones de los mismos; en la que cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; en la que cada R^2 y R^5 es independientemente $-CO-CH_3$; en la que cada R^3 , R^4 y R^6 es independientemente hidrógeno o metilo; y en la que x, y y z cada uno es un número entero independientemente seleccionado de 1 a 50, y

(b) de un 50 a un 99 % en peso de un polímero orgánico, estando basados dichos porcentajes ponderales en el peso total de dicha película.

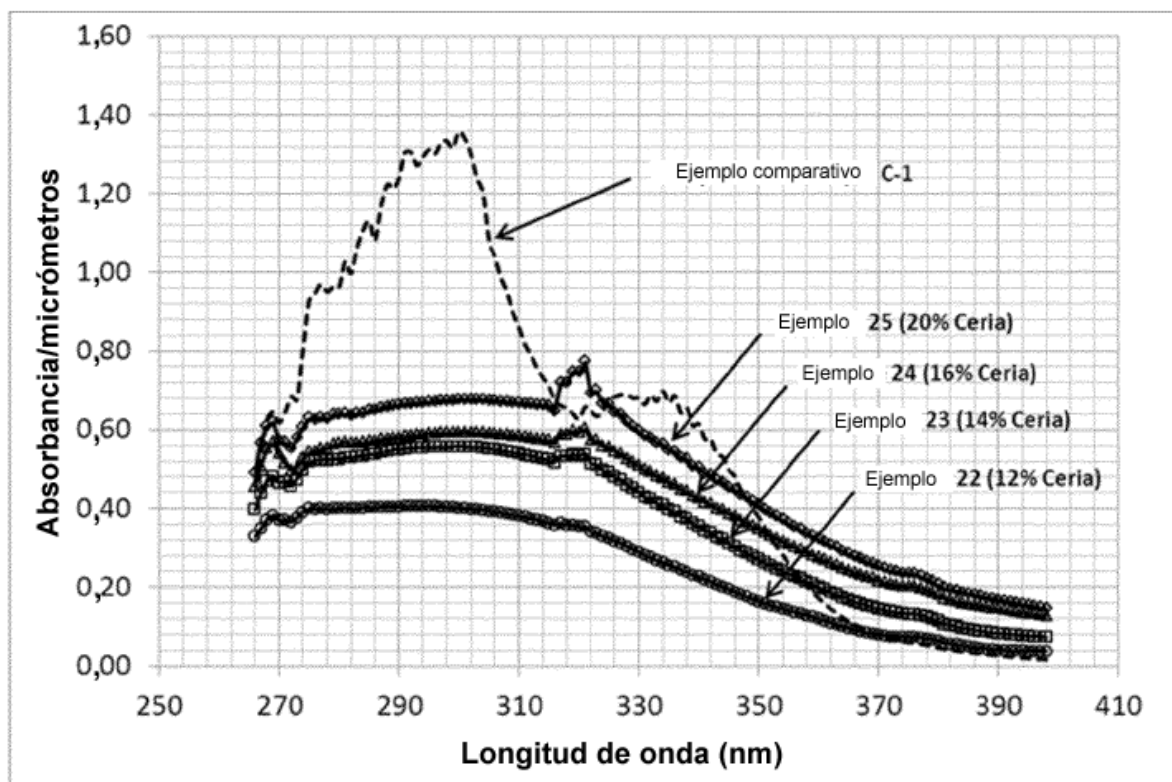


Figura 1

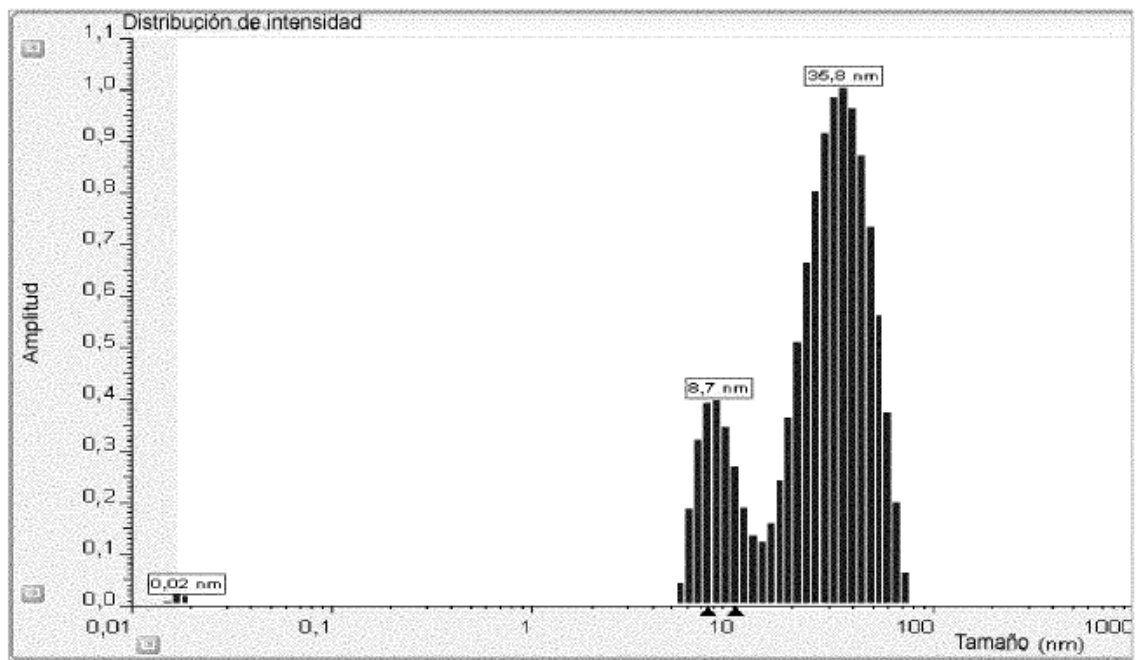


Figura 2

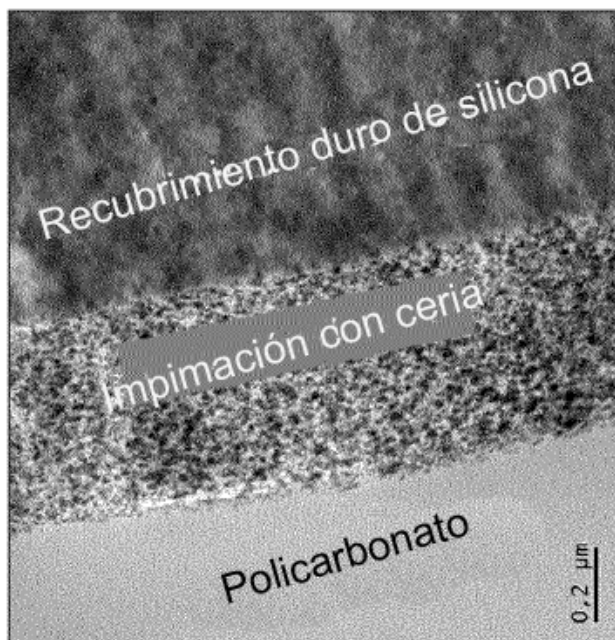


Figura 3

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. Este no forma parte del documento de la patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP no reconoce reclamaciones o responsabilidad en este sentido.

5

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2006073856 A2 [0005]
- EP 0732356 A2 [0006]