



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 158**

51 Int. Cl.:  
**C08J 7/04** (2006.01)  
**C09K 3/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03758010 .7**  
86 Fecha de presentación : **18.10.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1572787**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua y procedimiento para su producción.**

30 Prioridad: **17.12.2002 DE 102 59 238**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

73 Titular/es: **Röhm GmbH**  
**Kirschenallee**  
**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Hasskerl, Thomas;**  
**Neeb, Rolf;**  
**Seyoum, Ghirmay y**  
**Becker, Patrick**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua y procedimiento para su producción.

5 El presente invento se refiere a cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, que tienen un sustrato de material sintético, un revestimiento inorgánico diseminador del agua, y una capa intermedia, mediadora de adherencia, que se encuentra entre el sustrato de material sintético y el revestimiento inorgánico.

10 Los materiales sintéticos diseminadores del agua tienen la propiedad de que el agua, que queda sobre su superficie, no se contrae a la forma de gotas separadas unas de otras, sino que las gotas se propagan y al entrar en contacto confluyen para dar una capa cerrada. De esta manera se consiguen una mejorada reflexión de la luz junto a la superficie mojada con agua, y - en el caso de materiales sintéticos transparentes - una mejor permeabilidad para la luz, y se dificulta el escurrimiento de agua desde la cara inferior del cuerpo de material sintético.

15 Se han emprendido numerosos intentos de producir revestimientos protectores de guarniciones, a base de polímeros hidrófilos reticulados sobre superficies de materiales sintéticos repelentes del agua.

20 De acuerdo con el documento de publicación de solicitud de patente alemana DE-OS 21.61.645, un revestimiento de este tipo se produce a partir de un copolímero a base de ésteres alquílicos, ésteres hidroxialquílicos y ésteres aminoalquílicos cuaternarios del ácido acrílico o metacrílico, y metiloléteres de la metacrilamida como agentes de reticulación. Estos revestimientos absorben primeramente el agua mediando hinchamiento y se convierten en tal caso gradualmente a un estado diseminador del agua. Como consecuencia del hinchamiento, el revestimiento, sin embargo, se vuelve blando y sensible frente a deterioros mecánicos.

25 Además de esto, se conocen cuerpos diseminadores del agua a partir del documento de solicitud de patente europea EP-A-0.149.182. Estos cuerpos de materiales sintéticos tienen un revestimiento inorgánico sobre la base de SiO<sub>2</sub>.

30 Sin embargo, es desventajoso en los cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, que se divulgan en el documento EP-A-0.149.182, el hecho de que un cuerpo de material sintético de este tipo, al ser conformado térmicamente, pierde totalmente su propiedad diseminadora del agua, volviéndose el revestimiento situado sobre el cuerpo conformado, de aspecto turbio lechoso y desagradable a la vista.

35 Tomando en consideración el estado de la técnica aquí indicado y discutido, fue por consiguiente misión del presente invento presentar cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, que puedan ser conformados térmicamente, sin que se influya con ello sobre la propiedad diseminadora del agua, o sin que aparezca un enturbiamiento.

40 Además de esto, fue por consiguiente misión del presente invento poner a disposición cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, cuyo revestimiento diseminador del agua tenga una adhesión especialmente alta sobre los sustratos de materiales sintéticos. Esta propiedad no debería ser perjudicada por la humedad.

Una misión adicional del invento consistió en que los cuerpos de materiales sintéticos han de tener una alta estabilidad, en particular una alta estabilidad frente a la radiación de UV (ultravioleta) o a las condiciones atmosféricas.

45 Además, el invento se basó en la misión de poner a disposición cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, que se puedan producir de una manera especialmente sencilla. Así, para la producción de los cuerpos de materiales sintéticos se deberían poder utilizar en particular unos sustratos que sean obtenibles por extrusión, mediante moldeo por inyección o mediante procedimientos de moldeo por colada.

50 Una misión adicional del presente invento consistió en presentar cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua, que muestren sobresalientes propiedades mecánicas. Esta propiedad es importante en particular para unas aplicaciones en las que el cuerpo de material sintético debe tener una alta estabilidad frente a la acción de los golpes.

55 Además de esto, los cuerpos de material sintético deberían presentar unas propiedades ópticas especialmente buenas.

Un objetivo adicional del presente invento consistió en poner a disposición unos cuerpos de materiales sintéticos que de una manera sencilla se puedan adaptar a los requisitos en cuanto al tamaño y a la forma.

60 Los problemas planteados por estas misiones, así como otros, que ciertamente no se mencionan expresamente, pero que se pueden deducir evidentemente a partir de las cuestiones aquí discutidas, o que resultan forzosamente a partir de éstas, se resuelven mediante los cuerpos de materiales sintéticos que se describen en la reivindicación 1. Unas variantes convenientes de los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento se ponen bajo protección en las reivindicaciones subordinadas, referidas a la reivindicación 1.

65 En lo que se refiere a un procedimiento para la producción, la reivindicación 24 proporciona una solución del problema que constituye el fundamento del presente invento.

Mediante el hecho de que la capa intermedia mediadora de adherencia (b), que se encuentra entre un sustrato de material sintético y un revestimiento inorgánico diseminador del agua (a), comprende dos polímeros (A) y (B), formando el agua sobre una capa del polímero (A) un ángulo de contacto menor o igual que 73° a 20°C y el agua sobre una capa del polímero (B) un ángulo de contacto mayor o igual que 75° a 20°C, se consigue poner a disposición unos

Mediante las medidas conformes al invento se consiguen, entre otras, en particular las siguientes ventajas:

- Los revestimientos diseminadores del agua de los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento presentan una adhesión especialmente alta sobre los sustratos de materiales sintéticos, no siendo perjudicada esta propiedad ni siquiera en el caso de la acción de la humedad.
- Los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento muestran una alta estabilidad frente a la radiación UV.
- Los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento se pueden producir a un precio barato.
- Los cuerpos de materiales sintéticos del presente invento se pueden adaptar a determinados requisitos. En particular, el tamaño y la forma del cuerpo de material sintético se pueden hacer variar dentro de amplios intervalos, sin que por esta razón se perjudique la conformabilidad. Además, el presente invento pone a disposición también cuerpos de materiales sintéticos con unas sobresalientes propiedades ópticas.
- Los cuerpos de materiales sintéticos del presente invento presentan buenas propiedades mecánicas.

Los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento son obtenibles mediante revestimiento de sustratos de materiales sintéticos. Sustratos de materiales sintéticos, apropiados para las finalidades del presente invento, son conocidos de por sí. Tales sustratos comprenden en particular policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, por ejemplo un poli-(tereftalato de etileno) (PET), que también pueden ser modificados con un glicol, y un poli(tereftalato de butileno) (PBT), polímeros cicloolefínicos (COC) y/o poli((met)acrilatos). Se prefieren en este contexto los policarbonatos, los polímeros cicloolefínicos y los poli((met)acrilatos), siendo especialmente preferidos los poli((met)acrilatos).

Los policarbonatos son conocidos en el mundo especializado. Los policarbonatos se pueden considerar formalmente como poliésteres a base de ácido carbónico y de compuestos dihidroxílicos alifáticos o aromáticos. Ellos son accesibles con facilidad mediante reacción de diglicoles o bisfenoles con fosgeno o respectivamente con diésteres de ácido carbónico, en reacciones de policondensación y respectivamente de transesterificación.

En este caso, se prefieren los policarbonatos, que se derivan de bisfenoles. A estos bisfenoles pertenecen en particular 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-butano (bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxi-fenil) ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilen-difenol (bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)propano (tetrabromobisfenol A) y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)propano (tetrametil-bisfenol A).

Usualmente, tales policarbonatos aromáticos se producen mediante policondensación interfacial o transesterificación, exponiéndose detalles acerca de esto en Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718.

En el caso de la policondensación interfacial, los bisfenoles se emulsionan como una solución alcalina acuosa en disolventes orgánicos inertes, tales como por ejemplo cloruro de metileno, clorobenceno o tetrahidrofurano, y se convierten químicamente con fosgeno en una reacción escalonada. Como catalizadores pasan a emplearse aminas, y en el caso de bisfenoles impedidos estéricamente, también catalizadores de transferencia de fases. Los polímeros resultantes son solubles en los disolventes orgánicos utilizados.

A través de la elección de los bisfenoles, las propiedades de los polímeros se pueden hacer variar ampliamente. En el caso del empleo simultáneo de diferentes fenoles se pueden constituir también polímeros de bloques en policondensaciones de múltiples etapas.

Los polímeros cicloolefínicos son unos polímeros que son obtenibles mediante utilización de olefinas cíclicas, en particular de olefinas policíclicas.

Las olefinas cíclicas abarcan por ejemplo olefinas monocíclicas, tales como ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, así como derivados alquílicos de estas olefinas monocíclicas con 1 a 3 átomos de carbono, tales como metilo, etilo o propilo, tales como por ejemplo metil-ciclohexeno o dimetil-ciclohexeno, así como derivados de acrilatos y/o metacrilatos de estos compuestos monocíclicos. Además de esto, se pueden utilizar como olefinas cíclicas también cicloalcanos con cadenas laterales olefínicas, tales como por ejemplo metacrilato de ciclopentilo.

Se prefieren compuestos olefínicos policíclicos puenteados. Estos compuestos olefínicos policíclicos pueden tener el doble enlace tanto en el anillo, y en este caso se trata de cicloalquenos policíclicos puenteados, como también en cadenas laterales. En este caso se trata de derivados vinílicos, derivados aliloxicarboxílicos y derivados (met)

## ES 2 279 158 T3

acriloxílicos de compuestos de cicloalcanos policíclicos. Estos compuestos pueden tener, por lo demás, sustituyentes alquilo, arilo o aralquilo.

Compuestos policíclicos dados a modo de ejemplo son, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación,

biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norborneno),  
biciclo[2.2.1]hept-2,5-dieno (2,5-norbornadieno),  
etil-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (etil-norborneno),  
etiliden-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (etiliden-2-norborneno),  
fenil-biciclo[2.2.1]hept-2-eno,  
biciclo[4.3.0]nona-3,8-dieno,  
triciclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-deceno,  
triciclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3,8-deceno-(3,8-dihidro-diciclopentadieno),  
triciclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-undeceno,  
tetraciclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodeceno,  
etiliden-tetraciclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodeceno,  
metiloxicarbonil-tetraciclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodeceno,  
etiliden-9-etil-tetraciclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodeceno,  
pentaciclo[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.O.O<sup>3,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]-3-pentadeceno,  
pentaciclo[6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadeceno,  
hexaciclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-heptadeceno,  
dimetil-hexaciclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-heptadeceno,  
bis(aliloxicarboxi)triciclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decano,  
bis(metacriloxi)triciclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decano,  
bis(acriloxi)triciclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decano.

Los polímeros cicloolefínicos se preparan mediante utilización de por lo menos uno de los compuestos cicloolefínicos precedentemente descritos, en particular de los compuestos de hidrocarburos policíclicos. Además de esto, en el caso de la preparación de los polímeros cicloolefínicos se pueden utilizar otras olefinas, que se pueden copolimerizar con los monómeros cicloolefínicos precedentemente mencionados. A ellas pertenecen, entre otras, etileno, propileno, isopreno, butadieno, metilpenteno, estireno y viniltolueno.

La mayor parte de las poliolefinas precedentemente mencionadas, en particular también las cicloolefinas y poliolefinas, se pueden obtener comercialmente. Además de esto, muchas olefinas cíclicas y policíclicas son obtenibles mediante reacciones de adición de Diels-Alder.

La preparación de los polímeros cicloolefínicos se puede efectuar de un modo conocido, tal como se expone en los documentos de patentes japonesas 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 y 19761/1987 y en los documentos de divulgación de patentes japonesas N<sup>os</sup> 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 271308/1986, 221118/1988 y 180976/1990, y en las solicitudes de patentes europeas EP-A-0 6 610 851, EP-A-0 6 485 893, EP-A-0 6 407 870 y EP-A- 0 6 688 801.

Los polímeros cicloolefínicos se pueden polimerizar por ejemplo mediante utilización de compuestos de aluminio, compuestos de vanadio, compuestos de wolframio o compuestos de boro como catalizador en el seno de un disolvente.

Se supone que la polimerización, según sean las condiciones, en particular el catalizador empleado, se puede efectuar mediante apertura del anillo o mediante apertura del doble enlace.

## ES 2 279 158 T3

Además de esto, es posible obtener polímeros cicloolefínicos mediante una polimerización por radicales, utilizándose luz o un iniciador como medio o agente de formación de radicales. Esto sirve en particular para los derivados de acrilóilo de las cicloolefinas y/o de los cicloalcanos. Este modo de realizar la polimerización puede efectuarse tanto en solución como también en sustancia.

Otro sustrato preferido de material sintético comprende poli((met)acrilatos). Estos polímeros se obtienen en general mediante una polimerización por radicales de mezclas, que contienen (met)acrilatos. La expresión (met)acrilatos abarca metacrilatos y acrilatos así como mezclas de ambos.

Estos monómeros son ampliamente conocidos. A éstos pertenecen, entre otros, los (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, tales como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc.-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etil-hexilo;

(met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, tales como p.ej. (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo;

(met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, pudiendo los radicales arilo estar en cada caso sin sustituir o sustituidos hasta cuatro veces;

(met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 3-vinil-ciclohexilo, (met)acrilato de bornilo;

(met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo,

(met)acrilato de 3,4-dihidroxi-butilo,

(met)acrilato de 2-hidroxi-etilo,

(met)acrilato de 2-hidroxi-propilo;

di(met)acrilatos de glicoles, tales como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol;

(met)acrilatos de éter-alcoholes, tales como

(met)acrilato de tetrahidrofurfurilo,

(met)acrilato de viniloxi-etoxi-etilo;

amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico, tales como

N-(3-dimetilamino-propil)(met)acrilamida,

N-(dietil-fosfono)(met)acrilamida,

1-metacrilóilamido-2-metil-2-propanol;

(met)acrilatos sulfurados, tales como

(met)acrilato de etil-sulfinil-etilo,

(met)acrilato de 4-tiocianato-butilo,

(met)acrilato de etil-sulfonil-etilo,

(met)acrilato de tiocianato-metilo,

(met)acrilato de metil-sulfinil-metilo,

sulfuro de bis((met)acrilóiloxietilo),

(met)acrilatos plurivalentes, tales como

tri(met)acrilato de trimetiloilpropano,

tetra(met)acrilato de pentaeritritilo y

tri(met)acrilato de pentaeritritilo.

## ES 2 279 158 T3

De acuerdo con un aspecto preferido del presente invento, estas mezclas contienen por lo menos 40% en peso, de manera preferida por lo menos 60% en peso, y de manera especialmente preferida por lo menos 80% en peso, referido al peso de los monómeros, de metacrilato de metilo.

5 Junto a los (met)acrilatos precedentemente expuestos, las composiciones que se han de polimerizar pueden tener también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con metacrilato de metilo y con los (met)acrilatos precedentemente mencionados.

10 A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos tales como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados, tales como por ejemplo vinil-ciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-penteno-1;

acrilonitrilo;

15 ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo;

estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tal como p.ej.  $\alpha$ -metil-estireno y  $\alpha$ -etil-estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo junto al anillo, tales como vinil-tolueno y p-metil-estireno, estirenos halogenados, tales como por ejemplo monocloro-estirenos, tribromo-estirenos y tetrabromo-estirenos;

20 compuestos vinílicos heterocíclicos tales como

2-vinil-piridina, 3-vinil-piridina,

25 2-metil-5-vinil-piridina, 3-etil-4-vinil-piridina,

2,3-dimetil-5-vinil-piridina, vinil-pirimidina,

vinil-piperidina, 9-vinil-carbazol,

30 3-vinil-carbazol, 4-vinil-carbazol, 1-vinil-imidazol,

2-metil-1-vinil-imidazol, N-vinil-pirrolidona,

35 2-vinil-pirrolidona, N-vinil-pirrolidina,

3-vinil-pirrolidina, N-vinil-caprolactama,

40 N-vinil-butirolactama, vinil-oxolano, vinil-furano,

vinil-tiofeno, vinil-tiolano,

vinil-tiazoles y vinil-tiazoles hidrogenados,

45 vinil-oxazoles y vinil-oxazoles hidrogenados;

vinil- e isoprenil-éteres;

derivados de ácido maleico, tales como por ejemplo anhídrido de ácido maleico,

50 anhídrido de ácido metil-maleico,

imida de ácido maleico, metil-imida de ácido maleico; y

55 dienos tales como por ejemplo divinil-benceno.

Por lo general, estos comonómeros se emplean en una proporción de 0 a 60% en peso, de manera preferida de 0 a 40% en peso, y de manera especialmente preferida de 0 a 20% en peso, referida al peso de los monómeros, pudiendo utilizarse los compuestos individualmente o en forma de una mezcla.

60 La polimerización se comienza por lo general con conocidos iniciadores de radicales. A los iniciadores preferidos pertenecen, entre otros, los iniciadores azoicos ampliamente conocidos en el mundo especializado, tales como AIBN y 1,1-azo-bis(ciclohexanocarbonitrilo), así como compuestos peroxídicos, tales como peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de acetil-acetona, peróxido de dilauro, per-(2-etil-hexanoato) de terc.-butilo, un peróxido de cetona, peróxido de metil-isobutil-cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxi-isopropil-carbonato de terc.-butilo, 2,5-bis(2-etil-hexanoílo-peroxi)-2,5-dimetil-hexano, peroxi-(2-etil-hexanoato) de terc.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetil-hexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc.-butil-peroxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc.-butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo,

## ES 2 279 158 T3

peroxi-dicarbonato de bis(4-terc.-butil-ciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados entre ellos, así como mezclas de los compuestos antes mencionados con compuestos no mencionados, que asimismo pueden formar radicales.

- 5 Estos compuestos se emplean con frecuencia en una proporción de 0,01 a 3% en peso, de manera preferida de 0,05 a 1% en peso, referida al peso de los monómeros.

10 Los polímeros precedentemente mencionados se pueden utilizar individualmente o en forma de una mezcla. En este caso se pueden emplear también diferentes policarbonatos, poli((met)acrilatos) o polímeros cicloolefínicos, que se diferencian por ejemplo en el peso molecular o en la composición de los monómeros.

15 Los substratos de materiales sintéticos conformes al invento se pueden producir por ejemplo a partir de masas de moldeo de los polímeros precedentemente mencionados. En este caso se emplean por lo general unos procedimientos termoplásticos de conformación, tales como extrusión o moldeo por inyección.

20 La media ponderada del peso molecular  $M_w$  de los homo- y/o copolímeros que se han de utilizar conforme al invento como masa de moldeo para la producción de los substratos de materiales sintéticos, puede fluctuar dentro de amplios intervalos, siendo adaptado el peso molecular usualmente a la finalidad de aplicación y al modo de elaboración de la masa de moldeo. Por lo general, éste está situado sin embargo en el intervalo comprendido entre 20.000 y 1.000.000 g/mol, de manera preferida de 50.000 a 500.000 g/mol, y de manera especialmente preferida de 80.000 a 300.000 g/mol, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación. Esta magnitud se puede determinar por ejemplo mediante cromatografía de penetrabilidad en gel.

25 Por lo demás, los substratos de materiales sintéticos se pueden producir mediante procedimientos de cámara de colada. En este caso, por ejemplo, apropiadas mezclas (met)acrílicas se introducen en un molde y se polimerizan. Tales mezclas (met)acrílicas tienen por lo general los (met)acrilatos precedentemente reseñados, en particular metacrilato de metilo. Además, las mezclas (met)acrílicas pueden contener los copolímeros precedentemente expuestos así como, en particular para el ajuste de la viscosidad, ciertos polímeros, en particular poli((met)acrilatos).

30 La media ponderada del peso molecular  $M_w$  de los polímeros, que se preparan según el procedimiento de cámaras de colada, es por lo general más alta que el peso molecular de los polímeros, que se utilizan en masas de moldeo. De esta manera se establecen una serie de ventajas conocidas. Por lo general, la media ponderada del peso molecular de polímeros, que se preparan según el procedimiento de cámaras de colada, está situada en el intervalo de 500.000 a 10.000.000 g/mol, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

35 Substratos preferidos de materiales sintéticos, que se habían preparado de acuerdo con el procedimiento de cámara de colada, se pueden obtener de Röhm GmbH & Co. KG comercialmente bajo el nombre comercial ®Plexiglas GS.

40 Además de esto, las masas de moldeo que se han de utilizar para las producciones de los substratos de materiales sintéticos, así como para las resinas acrílicas, pueden contener sustancias aditivas usuales de cualquier tipo. A ellas pertenecen, entre otros, agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, agentes lubricantes, colorantes, agentes mejoradores de la fluidez, materiales de carga y relleno, estabilizadores frente a la luz, y compuestos orgánicos de fósforo, tales como fosfitos, fosforinanos, fosfolanos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores frente a las condiciones atmosféricas, y plastificantes. La cantidad de sustancias aditivas está sin embargo limitada a la finalidad de aplicación.

45 Las masas de moldeo especialmente preferidas, que comprenden poli((met)acrilatos), son obtenibles comercialmente bajo el nombre comercial PLEXIGLAS® de la entidad Degussa AG. Masas de moldeo preferidas, que comprenden polímeros cicloolefínicos, se pueden adquirir, entre otras bajo los nombres comerciales ®Topas de Ticona y ®Zeonex de Nippon Zeon. Ciertas masas de moldeo de policarbonatos son obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial ®Makrolon de Bayer o ®Lexan de General Electric.

50 De manera especialmente preferida, el substrato de material sintético comprende por lo menos 80% en peso, en particular por lo menos 90% en peso, referido al peso total del substrato, de poli((met)acrilatos), policarbonatos y/o polímeros cicloolefínicos. De manera especialmente preferida, los substratos de materiales sintéticos consisten en un poli(metacrilato de metilo), pudiendo contener el poli(metacrilato de metilo) los aditivos usuales.

55 De acuerdo con una forma preferida de realización, los substratos de materiales sintéticos pueden presentar una resistencia al impacto de acuerdo con la norma ISO 179/1 de por lo menos 10 kJ/m<sup>2</sup>, preferiblemente de por lo menos 15 kJ/m<sup>2</sup>.

60 Ni la forma ni tampoco el tamaño del substrato de material sintético son esenciales para el presente invento. Por lo general, se emplean frecuentemente unos substratos con forma de placas o paneles, que tienen un grosor en el intervalo de 1 mm a 200 mm, en particular de 5 a 30 mm.

65 Antes de que los substratos de materiales sintéticos sean provistos de un revestimiento, éstos pueden ser activados mediante métodos apropiados, con el fin de mejorar la adhesión. Para esto, por ejemplo el substrato de material

sintético se puede tratar con un procedimiento químico y/o físico, siendo el respectivo procedimiento dependiente con respecto del sustrato de material sintético.

Los cuerpos de materiales sintéticos del presente invento son provistos en primer lugar de una capa intermedia (b) mediadora de adherencia, que se encuentra entre el sustrato de material sintético y el revestimiento inorgánico, la cual comprende dos polímeros (A) y (B), formando el agua sobre una capa del polímero (A) un ángulo de contacto menor o igual que  $73^\circ$  a  $20^\circ\text{C}$  y formando el agua sobre una capa del polímero (B) un ángulo de contacto mayor o igual que  $75^\circ$ . El ángulo de contacto se determina a  $20^\circ\text{C}$  con un sistema para la medición de los ángulos de contacto G40 de la entidad Krüss, Hamburgo.

El grosor de capa para la determinación de los ángulos de contacto no es esencial en este caso, estando sin embargo el agua en contacto solamente con una capa a base del polímero (A) o respectivamente del polímero (B). Por lo general, es suficiente un grosor de capa de  $50\text{ }\mu\text{m}$  o menos. Con el fin de determinar correctamente el ángulo de contacto, la capa, sin embargo, debería ser lisa. Los valores son válidos para una superficie en lo esencial lisa. La producción de una superficie de este tipo es conocida para un experto en la especialidad. En el caso de un suficiente grosor de capa, se ajusta por sí sola una superficie lisa en el caso de utilizarse procedimientos de revestimiento por anegamiento.

La propiedad esencial de la capa mediadora de adherencia se encuentra en el hecho de que ésta posee una mayor resistencia de adhesión tanto con respecto a la superficie de material sintético como también con respecto a la capa diseminadora del agua, que la que posee esta última con respecto a la superficie de material sintético. Mientras que hay numerosos materiales poliméricos orgánicos, que se adhieren bien a una superficie de material sintético repelente del agua, se necesitan determinadas propiedades para conseguir una adhesión suficiente a la capa diseminadora del agua.

Estas propiedades se basan en polímeros (A) que tienen grupos polares, que se encuentran en la capa mediadora de adherencia, mostrando los polímeros una pequeña solubilidad y una pequeña capacidad de hinchamiento en agua. La polaridad de los polímeros (A) se muestra por un pequeño ángulo de contacto, que forma el agua sobre una capa, que está formada a base de polímeros (A). Esta capa puede contener unas cantidades despreciablemente pequeñas de aditivos o restos de disolventes, no debiendo estas sustancias aditivas influir sobre el ángulo de contacto. Así, una capa de polímero (A) muestra un ángulo de contacto menor o igual que  $73^\circ$  a  $20^\circ\text{C}$ , preferiblemente el ángulo de contacto de los polímeros (A) está situado en el intervalo de  $50^\circ$  a  $72^\circ$  y de manera especialmente preferida en el intervalo de  $65^\circ$  a  $71^\circ$ .

El tipo del polímero (A) no está limitado de una manera especial, en el caso de que mediante el ángulo de contacto, que forma el agua sobre una superficie a base de un polímero (A), se dé una polaridad reflejada. Esta polaridad se puede conseguir por lo general mediante grupos polares, que pueden ser parte componente tanto de la cadena principal y/o como de las cadenas laterales.

Así, el polímero (A) se puede obtener mediante reacciones de poliadición o policondensación. A este conjunto pertenecen por ejemplo poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, resinas epoxídicas y poliamidas.

Un grupo adicional de compuestos apropiados como polímero (A) es el de los compuestos polivinílicos. A éstos pertenecen por ejemplo poliolefinas, tales como un polipropileno o un polietileno; compuestos poliarfílicos, tales como un poliestireno; poli((met)acrilatos) y poli(acetatos de vinilo). Ya se expusieron con anterioridad compuestos vinílicos apropiados para la preparación de estos polímeros.

Para que estos polímeros (A) tengan el ángulo de contacto expuesto con anterioridad, estos polímeros pueden comprender grupos polares. Estos grupos polares se pueden incorporar en el polímero (A) por ejemplo mediante la elección de apropiados copolímeros. Por lo demás, estos grupos se pueden injertar también sobre un polímero mediante una copolimerización por injerto.

Como grupos polares se han de mencionar especialmente grupos hidroxilo, carboxilo, sulfonilo, amido de ácido carboxílico, nitrilo y silanol. Ellos son preferiblemente parte componente de un compuesto macromolecular, que contiene al mismo tiempo grupos no polares tales como grupos alquilo, alquilenos, arilo o arilenos.

La relación de los grupos polares a los no polares de los polímeros (A) se debe escoger de tal manera que se consiga una adhesión tanto a la superficie de material sintético repelente del agua, es decir no polar, como también a la capa diseminadora del agua, es decir hidrófila. La polaridad no debe ser tan grande que el material de la propia capa mediadora de adherencia sea soluble en agua o hinchable en agua. El hinchamiento en el caso de una saturación con agua a  $20^\circ\text{C}$  no está situado por encima de 10% en volumen y preferiblemente no lo está por encima de 2% en volumen. La polaridad de los polímeros (A) no debe sin embargo tampoco ser tan baja que el material sea soluble en disolventes totalmente no polares, tales como bencina. La mayor parte de los apropiados materiales son solubles en disolventes orgánicos limitadamente polares, tales como hidrocarburos clorados, ésteres, cetonas, alcoholes o éteres, o sus mezclas con compuestos aromáticos.

El necesario equilibrio entre las afinidades con las dos capas colindantes se consigue, en general, cuando el material de la capa mediadora de adherencia contiene de 0,4 a 100 miliequivalentes de grupos polares por cada 100 g del material polimérico.



Los grupos polares se diferencian en su actividad polarizante. Ésta aumenta en el orden de sucesión de nitrilo, hidroxilo, amido primario de ácido carboxílico, carboxilo, sulfonilo y silanol. Cuanto más fuerte es el efecto polarizante, tanto menor es el contenido necesario en el material polimérico. Mientras que de los grupos débilmente polares se utilizan de 4 a 100 miliequivalentes de grupos polares por cada 100 g de material polimérico, son suficientes de 0,4 a 20 miliequivalentes/100 g de los grupos fuertemente polares. Si el contenido de grupos polares se escoge demasiado bajo, entonces no se consigue ninguna adhesión suficiente de la capa diseminadora del agua. Por el contrario, si el contenido de grupos polares es demasiado alto, aumenta demasiado grandemente la capacidad de hinchamiento en agua, lo cual a su vez disminuye la adhesión.

La polaridad de los polímeros obtenidos mediante policondensación o poliadición, que comprenden grupos hidroxilo, se puede aumentar, entre otras cosas, mediante reacción con silanos, que tienen por lo menos dos grupos hidrolizables por cada átomo de silicio, tal como un átomo de halógeno, grupos alcoxi y/o grupos arilo.

A estos compuestos pertenecen, entre otros, tetraalcoxi-silanos, por ejemplo tetrametoxi-silano, tetraetoxi-silano; trialcóxi-silanos, por ejemplo metil-trimetoxi-silano, metil-trietoxi-silano, etil-trimetoxi-silano, n-propil-trimetoxi-silano, n-propil-trietoxi-silano, i-propil-trietoxi-silano; dialcoxi-silanos, por ejemplo dimetil-dimetoxi-silano, dimetil-dietoxi-silano, dietil-dimetoxi-silano, dietil-dietoxi-silano, di-n-propil-dimetoxi-silano, di-n-propil-dietoxi-silano, di-i-propil-dimetoxi-silano y di-i-propil-dietoxi-silano.

De un modo correspondiente a los polímeros, que son obtenibles mediante una policondensación o poliadición, se pueden modificar también los polímeros, que se obtienen mediante polimerización por radicales de compuestos vinílicos.

Para la modificación de estos compuestos polivinílicos se pueden emplear en particular silanos, que comprenden grupos vinilo, que no son hidrolizables. A los compuestos vinílicos de silanos especialmente apropiados, pertenecen, entre otros,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  y  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_7-\text{SiCl}_3$ .

Además de esto, se prefieren unos polímeros (A), que tienen unos grupos que, durante y/o después de la formación de la capa intermedia (b), conducen a una reticulación. Para esto son apropiados en particular silanos con 3 grupos hidrolizables así como con un grupo vinílico, habiéndose expuesto precedentemente ejemplos de estos silanos.

Los polímeros polares (A) pueden estar presentes individualmente o en forma de una mezcla en la capa intermedia mediadora de adherencia (b).

La proporción del polímero (A) en la capa intermedia mediadora de adherencia (b) puede estar situada dentro de amplios intervalos. Ésta es dependiente en particular del tipo y de la polaridad del polímero (B). En general, la proporción está situada en el intervalo de 30 a 95% en peso, de manera preferida de 40 a 90% en peso, y de manera especialmente preferida de 50 a 85% en peso, referida al peso de la capa intermedia (b), sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

Junto al polímero polar (A), la capa intermedia mediadora de adherencia (b) comprende por lo menos un polímero (B), que tiene propiedades no polares. Esta propiedad se refleja en el ángulo de contacto, que forma el agua sobre una superficie, que es formada a base de polímeros (B). Esta capa puede contener unas proporciones despreciablemente pequeñas de aditivos o restos de disolventes, no debiendo influir estas sustancias aditivas sobre el ángulo de contacto. La solubilidad del polímero (B) en agua es pequeña. Por lo general, ésta es menor que 1 g/l.

El tipo del polímero (B) no está especialmente limitado, en el caso de que mediante el ángulo de contacto, que forma el agua sobre una superficie a base de un polímero (B), se dé una alta hidrofobia. Correspondientemente, un compuesto polimérico apropiado como polímero (B) presenta una alta proporción de grupos no polares.

La hidrofobia de los polímeros (B) se muestra por medio de un gran ángulo de contacto, que forma el agua sobre una capa del polímero (B). Así, una capa del polímero (B) muestra un ángulo de contacto mayor o igual que 75°, de manera preferida el ángulo de contacto del polímero (B) está situado en el intervalo de 75° a 90°, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 76° a 80°.

Así, el polímero (B) se puede obtener mediante reacciones de poliadición o policondensación. A éste conjunto pertenecen por ejemplo poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliamidas.

Un grupo adicional de compuestos apropiados como polímero (B) lo constituyen los compuestos polivinílicos. A éstos pertenecen por ejemplo poliolefinas, tales como un polipropileno o un polietileno; compuestos poliarílicos tales como un poliestireno; poli((met)acrilatos) y poli(acetatos de vinilo). Compuestos vinílicos apropiados para la preparación de estos polímeros se expusieron con anterioridad.

Los polímeros precedentemente mencionados comprenden parcialmente grupos polares. Esto no es crítico, siempre y cuando que su polaridad no conduzca a un ángulo de contacto, que forma el agua con una capa a base de polímeros

## ES 2 279 158 T3

(B), que esté situado fuera del intervalo indicado. En este caso, hay que retener el hecho de que la polaridad de estos polímeros se pueda disminuir mediante cadenas laterales hidrófobas, por ejemplo cadenas de alquilo, de manera tal que se consigan los valores antes mencionados de los ángulos de contacto.

- 5 Polímeros (B) preferidos se pueden obtener mediante polimerización por radicales de mezclas, que tienen los siguientes componentes

	(met)acrilato	50 - 100% en peso
10	(met)acrilato de metilo	0 - 60% en peso
	preferiblemente	0 - 50% en peso
	(met)acrilato de etilo	0 - 60% en peso
	preferiblemente	0 - 50% en peso
15	(met)acrilato de C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	0 - 100% en peso
	(met)acrilato $\geq$ C <sub>7</sub>	0 - 50% en peso
	(met)acrilatos plurivalentes	0 - 5% en peso
20	Comonómeros	0 - 50% en peso
	compuestos vinil-aromáticos	0 - 30% en peso
	ésteres vinílicos	0 - 30% en peso,

referido al peso de los compuestos vinílicos.

- 25 Los polímeros no polares (B) pueden estar presentes individualmente o en forma de una mezcla en la capa intermedia mediadora de adherencia (b).

- 30 La proporción del polímero (B), presente en la capa intermedia mediadora de adherencia (b), puede estar situada dentro de amplios intervalos. Esto es dependiente en particular del tipo y de la polaridad del polímero (B). Por lo general, la proporción está situada en el intervalo de 5 a 70% en peso, de manera preferida de 10 a 60% en peso, y de manera especialmente preferida de 15 a 50% en peso, referida al peso de la capa intermedia (b), sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

- 35 Por lo demás, la capa intermedia (b) puede contener usuales aditivos y sustancias aditivas. A este conjunto pertenecen agentes tensioactivos y agentes coadyuvantes de la igualación.

- 40 Para la producción de la capa intermedia (b), por ejemplo por mezcladura del polímero (A) y del polímero (B) en el seno de un apropiado disolvente o agente dispersante, se puede preparar una mezcla para revestimiento, que puede contener los aditivos precedentemente expuestos. A causa de la diferente polaridad de los polímeros (A) y (B) puede ser necesaria la utilización de mezclas de disolventes.

- 45 Las mezclas para revestimiento, precedentemente expuestas, pueden ser aplicadas sobre los sustratos de materiales sintéticos con cualquier método conocido. A este conjunto pertenecen, entre otros, procedimientos de inmersión, procedimientos de proyección y atomización, una aplicación con rasqueta, revestimientos por anegamiento y una aplicación con rodillos o cilindros.

- 50 Los revestimientos aplicados de esta manera se pueden endurecer o respectivamente secar por lo general dentro de un período de tiempo relativamente corto, por ejemplo en el transcurso de 1 minuto hasta 1 hora, por regla general en el transcurso de aproximadamente 3 minutos hasta 30 minutos, de manera preferida en el transcurso de aproximadamente 5 minutos hasta 20 minutos, y a una temperatura comparativamente baja, por ejemplo a 70 - 110°C, preferiblemente a alrededor de 80°C.

- 55 El grosor de capa de la capa intermedia no es especialmente crítico. Por razones económicas, éste, sin embargo, en lo posible se escoge con una magnitud relativamente pequeña, siendo establecido el límite inferior a partir de la estabilidad de todo el revestimiento (a) y (b). Por lo general, el grosor de la capa intermedia mediadora de adherencia después del endurecimiento está situado sin embargo en un intervalo de 0,05  $\mu$ m a 10  $\mu$ m, de manera preferida de 0,1  $\mu$ m a 2  $\mu$ m, y de manera especialmente preferida de 0,2  $\mu$ m a 1  $\mu$ m, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación. Los grosores de capa de los revestimientos (a) y (b) se pueden determinar mediante una fotografía con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, de Transmisión Elektronen Mikroskop).

- 60 El ángulo de contacto, que forma el agua a 20°C sobre una capa intermedia (b), está situado, de acuerdo con un aspecto especial del presente invento, en el intervalo de 63° a 80°, en particular en el intervalo de 65° a 78°, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 68° a 77°, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

- 65 Después de la desecación de la capa intermedia mediadora de adherencia (b), se aplica sobre ella un revestimiento inorgánico diseminador del agua (a).

## ES 2 279 158 T3

El concepto de diseminador del agua significa que una gota de agua forma sobre la superficie un ángulo de contacto de a lo sumo 20°, preferiblemente a lo sumo de 10°. Esta magnitud se determina a 20°C con un sistema de medición de los ángulos de contacto G40 de la entidad Krüss, Hamburgo.

5 Dentro del marco del presente invento, el concepto de inorgánico significa que la proporción de carbono del revestimiento inorgánico es como máximo de 25% en peso, de manera preferida como máximo de 17% en peso, y de manera muy especialmente preferida como máximo de 10% en peso, referida al peso del revestimiento inorgánico (a). Esta magnitud se puede determinar mediante un análisis elemental.

10 Como revestimiento inorgánico se pueden aplicar en particular polisiloxanos, condensados concomitantes con silanos, y soles de sílice, estando limitada la proporción de carbono de éstos a los intervalos precedentemente expuestos.

Los condensados concomitantes con silanos, que pueden servir para la producción del revestimiento (a) son conocidos de por sí, y se emplean para el apresto de materiales poliméricos de acristalamiento o vitrificación. Ellos se distinguen, a causa de su carácter inorgánico, por una buena estabilidad frente a la radiación de UV y a las influencias de las condiciones atmosféricas.

Estos condensados concomitantes con silanos se pueden obtener, entre otras maneras, por condensación o hidrólisis de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I)



en la que R<sup>1</sup> representa un grupo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa un radical alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno y n representa un número entero de 0 a 3, de manera preferida de 0 ó 1, pudiendo diferentes radicales X ó R<sup>1</sup> ser en cada caso iguales o diferentes.

La expresión “un grupo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono” caracteriza a radicales de compuestos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono. Éste abarca grupos alquilo, cicloalquilo y aromáticos, grupos alqueno y grupos alquino con 1 a 20 átomos de carbono, así como grupos heteroalifáticos y heteroaromáticos que, junto a átomos de carbono y de hidrógeno, tienen en particular átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. En tal caso, los mencionados grupos pueden ser ramificados o no ramificados, pudiendo el radical R<sup>1</sup> estar sustituido o sin sustituir. A los sustituyentes pertenecen en particular halógenos, grupos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y grupos nitro, de ácido sulfónico, alcoxi, cicloalcoxi, alcanóilo, alcóxicarbonilo, de ésteres de ácido sulfónico, de ácido sulfínico, de ésteres de ácido sulfínico, tiol, cianuro, epoxi, (met)acrilóilo, amino e hidroxilo. Dentro del marco del presente invento, la expresión “halógeno” designa a un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo.

A los grupos alquilo preferidos pertenecen los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-propilo, terc.-butilo, pentilo y 2-metil-butilo.

A los grupos cicloalquilo preferidos pertenecen los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, que eventualmente están sustituidos con grupos alquilo ramificados o no ramificados.

A los grupos alcoxi preferidos pertenecen los grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, terc.-butoxi, hexiloxi, 2-metil-hexiloxi, deciloxi o dodeciloxi.

A los grupos cicloalcoxi preferidos pertenecen grupos cicloalcoxi, cuyo radical hidrocarbilo es uno de los grupos cicloalquilo preferidos, precedentemente mencionados.

50 De manera muy especialmente preferida, el radical R<sup>1</sup> representa un grupo metilo o etilo.

En lo que se refiere a la definición del grupo X en la fórmula (I) en lo referente al grupo alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono así como al halógeno, se ha de remitir a la definición precedentemente mencionada. De manera preferida, el grupo X representa un radical metoxi o etoxi, o un átomo de bromo o cloro.

Estos compuestos se pueden utilizar individualmente o en forma de una mezcla, con el fin de preparar condensados concomitantes con silanos.

De manera preferida, por lo menos un 80% en peso, en particular por lo menos un 90% en peso de los compuestos de silano empleados tienen cuatro grupos alcoxi o átomos de halógeno, referido al peso de los silanos condensables.

Los tetraalcoxi-silanos comprenden tetrametoxi-silano, tetraetoxi-silano, tetra-n-propoxi-silano, tetra-i-propoxi-silano y tetra-n-butoxi-silanos.

65 Son especialmente preferidos el tetrametoxi-silano y el tetraetoxi-silano. De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, la proporción de estos tetraalcoxi-silanos especialmente preferidos es por lo menos de 80% en peso, en particular de por lo menos 90% en peso, referida al peso de los compuestos de silano empleados.

De acuerdo con un aspecto adicional del presente invento, también se pueden emplear condensados con silanos que contienen partículas de  $\text{SiO}_2$  disueltas coloidalmente. Tales soluciones se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento de sol-gel, siendo condensados en particular los tetraalcoxi-silanos y/o tetrahalógeno-silanos.

Usualmente, a partir de los compuestos de silanos precedentemente mencionados, se preparan agentes de revestimiento acuosos, siendo hidrolizados compuestos orgánicos de silicio con una cantidad de agua suficiente para la hidrólisis, es decir  $> 0,5$  moles de agua por cada mol de los grupos previstos para la hidrólisis, tales como p.ej. grupos alcoxi, de manera preferida mediando catálisis con ácidos. Como ácidos se pueden añadir p.ej. ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, etc., o ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos, etc., o intercambiadores de iones de carácter ácido, estando situado el pH de la reacción de hidrólisis por regla general entre 2 y 4,5, de manera preferida en 3.

Por lo general, después de la reunión de los participantes en la reacción se muestra un aumento de la temperatura. En determinados casos, puede ser necesario aportar calor desde el exterior al comienzo de la reacción, por ejemplo por calentamiento de la tanga a 40 - 50°C. Por lo general, se procura que la temperatura de reacción no sobrepase los 55°C. La duración de la reacción es por regla general relativamente corta, usualmente está situada por debajo de una hora, por ejemplo en 45 min.

Los compuestos de silanos se pueden condensar para formar polímeros, que por lo general tienen una media ponderada del peso molecular  $M_w$  situada en el intervalo de 100 a 20.000, de manera preferida en el de 200 a 10.000 y de manera especialmente preferida en el de 500 a 1.500 g/mol. Esta masa molecular se puede determinar por ejemplo mediante espectroscopia de RMN (resonancia magnética nuclear).

La reacción de condensación se puede interrumpir por ejemplo por enfriamiento a unas temperaturas situadas por debajo de 0°C o por elevación del valor del pH con bases apropiadas, por ejemplo bases orgánicas, tales como aminas o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos.

Para el tratamiento ulterior, una parte de la mezcla de agua y alcoholes y de los ácidos volátiles se puede separar a partir de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante destilación.

Los condensados concomitantes de silanos, que se pueden emplear conforme al invento, pueden contener catalizadores del endurecimiento, por ejemplo en la forma de compuestos de zinc y/o de otros compuestos metálicos, tales como compuestos de cobalto, cobre o calcio, en particular los octoatos o naftenatos de éstos. La proporción de los catalizadores del endurecimiento es por regla general de 0,1 - 2,5% en peso, especialmente de 0,2 - 2% en peso, referida a todo el condensado concomitante de silano, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación. Se han de mencionar especialmente por ejemplo el naftenato, octoato, acetato, sulfato, etc., de zinc.

Por lo demás, también unas capas de óxidos, en particular de un semimetal (metaloide) y óxidos metálicos se pueden emplear como revestimiento diseminador del agua (a). A los compuestos apropiados pertenecen en particular óxidos e hidróxidos, que se derivan de silicio, aluminio, titanio, zirconio, zinc y/o cromo.

Estos óxidos se pueden utilizar individualmente o en forma de mezclas, por ejemplo como óxidos mixtos. La solubilidad de estos óxidos y/o hidróxidos en agua debería ser lo más pequeña que fuese posible, por ejemplo la solubilidad en agua a 20°C debería estar situada por debajo de 1.000  $\mu\text{g/l}$ , de manera preferida por debajo de 200  $\mu\text{g/l}$ .

Estos óxidos se pueden aplicar por ejemplo en forma de soluciones coloidales, que se obtienen mediante hidrólisis de compuestos alcoxilados. Tales soluciones coloidales son conocidas, por ejemplo, a partir de los documentos EP-A-0.149.182, EP-A-0.826.663, EP-A-0.850.203 y EP-1.022.318.

El tamaño de partículas de estas partículas de óxidos no es crítico, siendo la transparencia sin embargo dependiente del tamaño de partículas. De manera preferida, las partículas tienen a lo sumo un tamaño de 300 nm, estando ellas situadas en particular en un intervalo de 1 a 200 nm, de manera preferida de 1 a 50 nm.

Los agentes de revestimiento precedentemente descritos se pueden obtener comercialmente bajo el nombre comercial <sup>®</sup>Ludox (de la entidad Grace, Worms); <sup>®</sup>Levasil (de la entidad Bayer, Leverkusen); <sup>®</sup>Klebosol (de la entidad Clariant).

Por lo demás, los agentes de revestimiento, destinados a la producción del revestimiento inorgánico (a), pueden contener usuales aditivos y agentes coadyuvantes de elaboración. A éstos pertenecen, entre otros, en particular agentes tensioactivos y agentes coadyuvantes de la igualación.

Los agentes de revestimiento precedentemente expuestos, destinados a la producción del revestimiento inorgánico (a), se pueden aplicar sobre los sustratos de materiales sintéticos con cualquier método conocido, cuyos métodos se expusieron precedentemente a modo de ejemplo.

Los barnices aplicados de esta manera se pueden endurecer por lo general en un período de tiempo relativamente corto, por ejemplo en el transcurso de 0,5 minutos a 1 hora, por regla general en el transcurso de aproximadamente 1 minuto a 30 minutos, de manera preferida en el transcurso de 3 minutos a 20 minutos, y a una temperatura com-

## ES 2 279 158 T3

parativamente baja, por ejemplo a 60 - 110°C, de manera preferida a aproximadamente 80°C, para dar revestimientos adheridos de manera sobresalientemente firme.

El grosor de capa del revestimiento inorgánico (a) es relativamente no crítico. Por lo general, este tamaño, después del endurecimiento, está situado sin embargo en un intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 0,05  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ , y de manera especialmente preferida de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ , sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación. El grosor de capa de los revestimientos (a) y (b) está situado preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 3  $\mu\text{m}$ .

Los cuerpos de materiales sintéticos del presente invento se pueden conformar térmicamente de manera sobresaliente, sin que por esta razón sea dañado su revestimiento diseminador del agua. La conformación es conocida para un experto en la especialidad. En este caso, el cuerpo de material sintético se calienta y se conforma a través de una plantilla apropiada. La temperatura, a la que tiene lugar la conformación, es dependiente de la temperatura de reblandecimiento del sustrato, a partir del cual se había producido el cuerpo de material sintético. Tales procedimientos se emplean en particular para la elaboración de un vidrio plano colado.

Los cuerpos de materiales sintéticos, provistos de un revestimiento diseminador del agua, del presente invento, manifiestan una alta resistencia a la abrasión. Se prefiere una resistencia a la abrasión de acuerdo con la norma DIN 53778 mayor o igual que 3.000 ciclos, en particular mayor o igual que 5.000 ciclos, y de manera especialmente preferida mayor o igual que 10.000 ciclos.

De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, el cuerpo de material sintético es transparente, siendo la transparencia  $\tau_{D65/10}$ , de acuerdo con la norma DIN 5033, por lo menos de 70%, de manera preferida por lo menos de 75%.

De manera preferida, el cuerpo de material sintético tiene un módulo E (de elasticidad) de acuerdo con la norma ISO 527-2 de por lo menos 1.000 mPa, en particular de por lo menos 1.500 mPa, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

Los cuerpos de materiales sintéticos conformes al invento son por lo general muy estables frente a las condiciones atmosféricas. Así, la estabilidad frente a las condiciones atmosféricas de acuerdo con la norma DIN 53387 (Xenotest) es por lo menos de 5.000 horas.

También después de una larga irradiación con UV, de más de 5.000 horas, el índice de amarilleamiento de acuerdo con la norma DIN 6167 (D65/10) de preferidos cuerpos de materiales sintéticos es menor o igual que 8, de manera preferida menor o igual que 5, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

Los cuerpos de materiales sintéticos del presente invento pueden servir, por ejemplo, en el sector de la construcción, en particular para la producción de invernaderos o jardines invernales, o como pared protectora contra el ruido.

Seguidamente el invento se explicará con más detalle mediante Ejemplos y Ejemplos comparativos, sin que el invento tenga que estar limitado a estos Ejemplos.

### Ejemplo 1

#### *Producción de la capa intermedia mediadora de adherencia*

Un primer copolímero a base de 88% de metacrilato de metilo y 12% de gamma-metacrilóiloxi-propil-trimetoxi-silano, y un segundo copolímero a base de 20% de metacrilato de metilo y 80% de metacrilato de butilo se disolvieron en acetato de butilo en la relación 1:1 y por anegamiento se aplicaron en una capa delgada sobre placas de PMMA. Después del escurrimiento, la placa revestida fue secada en una estufa durante 20 min a 80°C.

La capa intermedia secada tenía un ángulo de contacto con agua a 20°C de 76,5°. En comparación con esto, el ángulo de contacto de una capa intermedia, producida con el primer copolímero, a 20°C era de aproximadamente 66°, habiendo sido hidrolizados en parte los grupos metoxi del gamma-metacrilóiloxi-propil-trimetoxi-silano. Una capa intermedia a base del segundo copolímero tenía un ángulo de contacto a 20°C de 77,5°.

#### *Producción de la capa diseminadora del agua*

25% de un sol de sílice aniónico (con un contenido de materiales sólidos de 30%) se completan hasta 100 partes con 0,1% de la (sal de potasio del éster (3-sulfopropílico) de ácido O-etil-ditiocarbónico) y con 0,4% de un alcohol de ácido graso etoxilado con agua totalmente desalinizada, y por anegamiento se aplican como revestimiento en una capa delgada sobre la placa provista de la capa mediadora de adherencia.

Con el fin de impedir o amortiguar la formación de espuma en el líquido para revestimiento, en caso necesario se puede añadir un agente antiespumante usual en el comercio.

El grosor de capa de la capa mediadora de adherencia y de la capa de sustancia activa se pueden ajustar arbitrariamente, en caso necesario, mediante dilución con agua totalmente desalinizada, eventualmente mediando adición de

## ES 2 279 158 T3

5 otro agente tensioactivo. En particular, en el caso de placas más largas, es ventajoso aumentar la dilución, con el fin de asegurar que el grosor de capa junto al extremo inferior no sea demasiado alto y que se mantengan lo más pequeños que sean posibles los gradientes de grosores de capa desde arriba hacia abajo. La determinación del grosor de capa de las capas extremadamente delgadas se puede efectuar mediante una sección delgada en un microscopio electrónico de transmisión.

Después de la ventilación, la placa provista de una capa mediadora de adherencia y de una capa diseminadora del agua, se seca durante 20 min a 80°C en un armario de desecación con aire circulante.

10 La determinación de la adhesión del revestimiento se llevó a cabo de acuerdo con el ensayo de abrasión en húmedo de acuerdo con la norma DIN 53778 con un aparato para ensayo de la abrasión en húmedo de la entidad Gardner, Modelo M 105/A. Se determinó un valor de 12.000 ciclos.

15 Por lo demás, el cuerpo de material sintético se conformó térmicamente. La conformación térmica se efectuó por calentamiento a 150 - 170°C de las placas revestidas en un armario de desecación con aire circulante. La elección de la temperatura depende de la estabilidad de forma en caliente del sustrato. En el caso de un PMMA extrudido, que en comparación con un PMMA colado se distingue por unos comonomeros plastificantes, p.ej. acrilatos, y tiene un más bajo peso molecular, ya es suficiente una temperatura más baja. En el caso de un PMMA colado, que tiene 20 unos pesos moleculares desde por encima de 1 millón hasta de varios millones, que se compone frecuentemente de un homopolímero de MMA puro y eventualmente está reticulado débilmente, pasa a utilizarse una temperatura más alta. Después de que las placas se han reblandecido, ellas son curvadas a través de un molde semicircular con un radio de curvatura preestablecido y se dejan enfriar.

25 Las placas producidas de acuerdo con el Ejemplo 1, después de una conformación con un radio de curvatura de 47,5 mm, no tienen enturbiamientos ni grietas de ningún tipo en el revestimiento y diseminan el agua bien con bajos ángulos de contacto.

30 La evaluación de la diseminación del agua puede efectuarse en los sustratos curvados solamente de un modo visual, puesto que las muestras curvadas ya no pueden ser medidas en un goniómetro. Ésta se valoró cualitativamente en este caso con la calificación de buena.

En las muestras curvadas tampoco puede efectuarse ningún ensayo de abrasión en húmedo, puesto que éste exige también sustratos planos.

### 35 Ejemplo comparativo 1

El Ejemplo 1 se repitió en lo esencial, realizándose sin embargo que la capa intermedia mediadora de adherencia no tenía ningún segundo copolímero a base de 20% de metacrilato de metilo y 80% de metacrilato de butilo. El ángulo 40 de contacto de la capa intermedia fue de 66°.

La resistencia a la abrasión fue asimismo de 12.000 ciclos. Al realizar una conformación térmica, se mostraron fuertes enturbiamientos, siendo mala la diseminación del agua, evaluada visualmente.

### 45 Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1, pero el copolímero a base de 88% de metacrilato de metilo y 12% de gamma-metacrilatoil-propil-trimetoxi-silano y el segundo copolímero a base de 20% de metacrilato de metilo y 80% de metacrilato de butilo se disuelven en acetato de butilo en la relación de 8:1, y por anegamiento se aplica en una capa delgada sobre placas 50 de PMMA. El ángulo de contacto de la capa intermedia fue de 69,5°C.

La resistencia a la abrasión es de 20.000 carreras. Después de una conformación térmica, la placa es transparente y disemina bien al agua.

### 55 Ejemplo comparativo 2

El Ejemplo 1 se repitió en lo esencial, realizándose sin embargo que la capa intermedia mediadora de adherencia tenía un segundo copolímero a base de 19% de metacrilato de metilo, 1% de ácido metacrílico y 80% de metacrilato de butilo. El ángulo de contacto de la capa intermedia fue de 61°. Una capa intermedia a base del segundo copolímero 60 mostró un ángulo de contacto a 20° de aproximadamente 55°.

Al realizar una conformación térmica se mostraron fuertes enturbiamientos, realizándose que la diseminación del agua, evaluada visualmente, era mala.

65

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de material sintético diseminador del agua, que tiene un sustrato de material sintético, por lo menos un revestimiento inorgánico (a) diseminador del agua, y una capa intermedia mediadora de adherencia (b), que se encuentra entre el sustrato de material sintético y el revestimiento inorgánico,

**caracterizado** porque

la capa intermedia comprende una mezcla de dos polímeros (A) y (B), preparada en el seno de un apropiado agente disolvente o dispersante,

formando el agua sobre una capa del polímero (A) un ángulo de contacto menor o igual que 73° a 20°C, y formando el agua sobre una capa del polímero (B) un ángulo de contacto mayor o igual que 75° a 20°C.

2. Cuerpo de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,

**caracterizado** porque

el sustrato de material sintético comprende copolímeros cicloolefínicos, poli(tereftalatos de etileno), policarbonatos y/o poli((met)acrilatos).

3. Cuerpo de material sintético de acuerdo con la reivindicación 2,

**caracterizado** porque

el sustrato de material sintético consiste en un poli(metacrilato de metilo).

4. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

el sustrato de material sintético tiene una resistencia al impacto de por lo menos 10 kJ/m<sup>2</sup> de acuerdo con la norma ISO 179/1.

5. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

el sustrato de material sintético tiene un grosor situado en el intervalo de 1 mm a 200 mm.

6. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

la solubilidad del polímero (A) en agua es menor que 1 g/l.

7. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

la solubilidad del polímero (B) en agua es menor que 1 g/l.

8. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

el grosor de la capa intermedia mediadora de adherencia (b) está situado en el intervalo de 0,05 y 2,0 µm.

9. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

la proporción del polímero (A) en la capa intermedia mediadora de adherencia (b) está situada en el intervalo de 30 a 95% en peso, referida al peso de la capa intermedia mediadora de adherencia (b).

## ES 2 279 158 T3

10. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

5 la proporción del polímero (B) en la capa intermedia mediadora de adherencia (b) está situada en el intervalo de 5 a 70% en peso, referida al peso de la capa intermedia mediadora de adherencia (b).

11. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

10 **caracterizado** porque

el polímero (A) es un polímero vinílico modificado con grupos polares.

12. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

15 **caracterizado** porque

el polímero (B) es un (met)acrilato de alquilo.

20 13. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

25 el polímero (B) se obtiene mediante polimerización por radicales de unas mezclas, que tienen los siguientes componentes

(met)acrilato	50 - 100% en peso
---------------	-------------------

30	(met)acrilato de metilo	0 - 60% en peso
----	-------------------------	-----------------

(met)acrilato de etilo	0 - 60% en peso
------------------------	-----------------

(met)acrilato de C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	0 - 100% en peso
---	------------------

(met)acrilatos $\geq$ C <sub>7</sub>	0 - 50% en peso
--------------------------------------	-----------------

35	(met)acrilatos plurivalentes	0 - 5% en peso
----	------------------------------	----------------

Comonómeros	0 - 50% en peso
-------------	-----------------

40	compuestos vinil-aromáticos	0 - 30% en peso
----	-----------------------------	-----------------

ésteres vinílicos	0 - 30% en peso,
-------------------	------------------

referido al peso de los compuestos vinílicos.

45 14. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

50 el contenido de carbono del revestimiento inorgánico (a) es a lo sumo de 17% en peso, referido al peso del revestimiento (a).

15. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

55 el revestimiento inorgánico (a) es obtenible mediante endurecimiento de soluciones coloidales de compuestos inorgánicos y/o orgánicos-metálicos.

16. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

60 **caracterizado** porque

el revestimiento inorgánico (a) es obtenible por condensación de una composición que comprende por lo menos 80% en peso de alquil-trialcoxi-silanos y/o tetraalcoxi-silanos, referido al contenido de silanos condensables.

65 17. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque



## ES 2 279 158 T3

el revestimiento inorgánico (a) comprende polisiloxanos condensables, que tienen un peso molecular situado en el intervalo de 500 a 1.500 g/mol.

18. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

el grosor de capa de los revestimientos (a) y (b) está situado en el intervalo de 0,1 a 3  $\mu\text{m}$ .

19. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

la resistencia a la abrasión del cuerpo de material sintético de acuerdo con la norma DIN 53778 es por lo menos de 10.000 ciclos.

20. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque el cuerpo de material sintético tiene un módulo E de acuerdo con la norma ISO 527-2 de por lo menos 1.500 mPa.

21. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque el cuerpo de material sintético tiene una estabilidad frente a las condiciones atmosféricas de acuerdo con la norma DIN 53387 de por lo menos 5.000 horas.

22. Cuerpo de material sintético de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque el cuerpo de material sintético tiene una transparencia de acuerdo con la norma DIN 5033 de por lo menos 70%.

23. Procedimiento para la producción de cuerpos de materiales sintéticos diseminadores del agua de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 23,

**caracterizado** porque

sobre un substrato de material sintético

a) se aplica y endurece un revestimiento mediador de adherencia (b), que comprende dos polímeros (A) y (B), formando el agua sobre una capa del polímero (A) un ángulo de contacto menor o igual que 73° a 20°C y formando el agua sobre una capa del polímero (B) un ángulo de contacto mayor o igual que 75° a 20°C, y a continuación

b) se aplica y endurece un revestimiento inorgánico (a) diseminador del agua.