



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 114**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03758011 .5**
86 Fecha de presentación : **18.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1572826**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Proceso para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua.**

30 Prioridad: **17.12.2002 DE 102 59 241**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

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

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

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

ES 2 275 114 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).

ES 2 275 114 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua.

5 La presente invención se refiere a procesos para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua, que contienen un sustrato de materia plástica, un revestimiento inorgánico dispersante del agua y una capa intermedia promotora de adhesión que se encuentra entre el sustrato de materia plástica y el revestimiento inorgánico.

10 Las materias plásticas dispersantes del agua tienen la propiedad de que el agua que cae sobre su superficie, no se concentra en gotas separadas unas de otras, sino que las gotas se extienden y confluyen por contacto formando una capa unitaria. De este modo se alcanzan una reflexión mejorada de la luz en la superficie mojada con el agua y - en el caso de las materias plásticas transparentes - una mejor translucidez y se evita el goteo del agua desde la cara inferior del cuerpo de materia plástica.

15 Se han realizado numerosos ensayos con objeto de obtener revestimientos protectores anti-empañamiento a partir de polímeros hidrófilos reticulados sobre superficies de materia plástica hidrófuga.

20 Según DE-OS 21 61 645 se obtiene un revestimiento de esta clase a partir de un copolímero de alquilésteres, hidroxialquilésteres y aminoalquilésteres cuaternarios del ácido acrílico o metacrílico y metilol-éteres de metacrilamida como agentes de reticulación. Los mismos adsorben en primer lugar el agua con hinchamiento y pasan en este caso progresivamente a un estado dispersante del agua. Debido al hinchamiento, el revestimiento se vuelve sin embargo blando y propenso a deterioro mecánico.

25 Adicionalmente, se conocen cuerpos dispersantes del agua por EP-A-0 149 182. Estos cuerpos de materia plástica poseen un revestimiento inorgánico basado en SiO_2 .

Los cuerpos de materia plástica descritos en EP-A-0 149 182 exhiben un perfil de propiedades satisfactorio. Sin embargo, su producción es problemática.

30 En EP-A-0 149 182 se alude de hecho a las múltiples posibilidades que ofrece la aplicación de revestimientos sobre el sustrato de materia plástica. En los ejemplos se describe exclusivamente la aplicación con cuchilla dosificadora. Sin embargo, un inconveniente de ello es el consumo relativamente alto de maquinaria, así como la disponibilidad de las instalaciones empleadas para ello.

35 Adicionalmente, en EP-A-0 149 182 se alude a la posibilidad de colada. Procesos de esta clase han resuelto los problemas expuestos anteriormente. No obstante, constituye un problema el hecho de que es necesario el empleo de adyuvantes de dispersión para garantizar una aplicación uniforme del agente de revestimiento. Esto conduce sin embargo por lo general a una disminución del efecto dispersante del agua del revestimiento inorgánico exterior.

40 Habida cuenta del estado de la técnica indicado y expuesto en esta memoria, ha sido objeto por consiguiente de la presente invención especificar procesos para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua, que dan buen resultado sin un consumo elevado de maquinaria y sin que la propiedad dispersante del agua se vea afectada por ello desfavorablemente.

45 Adicionalmente, ha sido por tanto objeto de la presente invención proporcionar procesos para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua, cuyo revestimiento dispersante del agua exhibe una adherencia particularmente alta a los sustratos de materia plástica. Esta propiedad no debería verse afectada por la humedad.

50 Un objeto adicional de la invención ha consistido en que los cuerpos de materia plástica obtenidos exhiban una elevada estabilidad, particularmente una alta resistencia frente a la radiación UV o la intemperie.

Adicionalmente, la invención se propuso el objetivo de especificar un proceso cuya realización es particularmente sencilla. Así, para la producción de los cuerpos de materia plástica deberían poder emplearse sustratos especiales, que puedan obtenerse por extrusión, moldeo por inyección y por procesos de colada.

55 Un objeto adicional de la presente invención ha consistido en especificar procesos para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua que exhiben propiedades mecánicas extraordinarias. Esta propiedad es particularmente importante para aquellas aplicaciones en las cuales el cuerpo de materia plástica debe exhibir una estabilidad elevada frente a la influencia de los impactos.

60 Adicionalmente, los cuerpos de materia plástica que se obtienen con el proceso exhiben propiedades ópticas particularmente satisfactorias.

65 Un objeto adicional de la presente invención ha consistido en proporcionar un proceso para la producción de cuerpos de materia plástica, en donde los cuerpos de materia plástica a producir pueden ajustarse en tamaño y forma a las exigencias, sin que sea necesaria en cada caso una nueva instalación para ello.

ES 2 275 114 T3

Estos objetivos, y otros que no se mencionan de hecho literalmente, pero que pueden deducirse evidentemente de las ideas expuestas en esta memoria, o que se deducen forzosamente de ellas, se resuelven por los procesos descritos en la reivindicación 1 para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua. Modificaciones convenientes de los procesos correspondientes a la invención se ponen bajo protección en las reivindicaciones secundarias referidas a la reivindicación 1.

Así, aplicando por inundación un revestimiento (a) inorgánico a un sustrato de materia plástica provisto de una capa intermedia (b), donde la composición empleada para el flujo contiene al menos un adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico que exhibe una alta miscibilidad con el agua, se logra proporcionar procesos para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua que pueden realizarse sin un consumo elevado de aparatos, y sin que la propiedad dispersante del agua de los cuerpos de materia plástica se vea influida por ello desfavorablemente.

Por las medidas correspondientes a la invención se obtienen, entre otras, particularmente las ventajas siguientes:

- Los revestimientos dispersantes del agua de los cuerpos de materia plástica producidos de acuerdo con la invención exhiben una adherencia particularmente alta a los sustratos de materia plástica, sin que esta propiedad se vea influida tampoco desfavorablemente por la influencia de la humedad.
- Por el proceso correspondiente a la invención pueden revestirse por inundación planchas de tamaño particularmente grande, sin que la diferencia en el espesor de capa en el borde superior referida al borde inferior llegue a ser demasiado grande.
- Los cuerpos de materia plástica obtenidos por el proceso de la presente invención exhiben una elevada estabilidad frente a la radiación UV.
- El proceso correspondiente a la invención es sencillo en su realización, pudiendo omitirse particularmente las instalaciones intensivas en costes.
- El proceso para la producción de cuerpos de materia plástica puede ajustarse a determinadas exigencias. Particularmente, pueden modificarse el tamaño y la forma del cuerpo de materia plástica dentro de límites amplios, sin que para ello sea necesario una modificación costosa de las instalaciones. Además, la presente invención proporciona también cuerpos de materia plástica con propiedades ópticas excelentes.
- Los cuerpos de materia plástica de la presente invención exhiben propiedades mecánicas satisfactorias.

Los cuerpos de materia plástica correspondientes a la invención pueden obtenerse por revestimiento de sustratos de materia plástica. Sustratos de materia plástica apropiados para la finalidad de la presente invención son conocidos en sí mismos. Sustratos de esta clase comprenden particularmente policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), que pueden estar modificados con glicol, y poli(tereftalato de butileno) (PBT), polímeros cicloolefínicos (COC) y/o poli(met)acrilatos. En este contexto se prefieren policarbonatos, polímeros cicloolefínicos y poli(met)acrilatos, siendo particularmente preferidos los poli(met)acrilatos.

Los policarbonatos se conocen en el mundo de la técnica. Los policarbonatos pueden considerarse formalmente como poliésteres de ácido carbónico y compuestos dihidroxilados alifáticos o aromáticos. Los mismos son fácilmente asequibles por conformación de diglicoles o bisfenoles con fosgeno o diésteres de ácido carbónico en reacciones de policondensación o transesterificación.

En este contexto se prefieren policarbonatos que se derivan de bisfenoles. A estos bisfenoles pertenecen particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano (bisfenol B), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilendifenol (bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano (tetrabromobisfenol A) y 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano (tetrametilbisfenol A).

Los policarbonatos aromáticos de esta clase se producen usualmente por policondensación en la superficie límite o transesterificación, describiéndose las particularidades en *Encycl. Polym. Sci. Engng.* 11, 648-718.

En el caso de la policondensación en la superficie límite, los bisfenoles se emulsionan como solución acuosa alcalina en disolventes orgánicos inertes, como por ejemplo cloruro de metileno, clorobenceno o tetrahidrofurano, y se someten a una reacción gradual con fosgeno. Como catalizadores se emplean aminas, y en el caso de los bisfenoles estéricamente impedidos también catalizadores de transferencia de fase. Los polímeros resultantes son solubles en los disolventes orgánicos empleados.

Por la elección de los bisfenoles pueden modificarse ampliamente las propiedades de los polímeros. En el caso del empleo simultáneo de bisfenoles diferentes, pueden sintetizarse también polímeros de bloques en policondensaciones de varios pasos.

Los polímeros cicloolefínicos son polímeros que pueden obtenerse por empleo de olefinas cíclicas, particularmente de olefinas policíclicas.

ES 2 275 114 T3

Las olefinas cíclicas comprenden por ejemplo olefinas monocíclicas, como ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y alquilderivados de estas olefinas monocíclicas con 1 a 3 átomos de carbono, como metilo, etilo o propilo, como por ejemplo metilciclohexeno o dimetilciclohexeno, así como derivados de acrilato y/o metacrilato de estos compuestos monocíclicos. Adicionalmente pueden emplearse también como olefinas cíclicas cicloalcanos con cadenas laterales olefínicas, como por ejemplo metacrilato de ciclopentilo.

Se prefieren compuestos olefínicos policíclicos puenteados. Estos compuestos olefínicos policíclicos pueden presentar el enlace doble tanto en el anillo, tratándose en este caso de cicloalquenos policíclicos puenteados, como en las cadenas laterales. En este caso se trata de vinilderivados, aliloxicarboxiderivados y (met)acriloxi-derivados de compuestos cicloalcano policíclicos. Estos compuestos pueden contener adicionalmente sustituyentes alquilo, arilo o aralquilo.

Compuestos policíclicos ilustrativos son, sin que esto deba considerarse como una 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 (etilnorborneno), etilidenobiciclo[2.2.1]hept-2-eno (etilideno-2-norborneno), fenilbiciclo[2.2.1]hept-2-eno, biciclo[4.3.0]nona-3,8-dieno, triciclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-deceno, triciclo[4.3.0.1^{2,5}]-3,8-decen-(3,8-dihidrodi-ciclopentadieno), triciclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undeceno, tetraciclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodeceno, etilideno-tetraciclo-[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodeceno, metiloxicarboniltetraciclo-[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodeceno, etilideno-9-etiltetraciclo-[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodeceno, pentaciclo[4.7.0.1^{2,5}.O-O^{3,13}.1^{9,12}]-3-pentadeceno, pentaciclo[6.1.1^{3,6}.0^{2,7}0^{9,13}]-4-pentadeceno, hexaciclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hepta-deceno, dimetilhexaciclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hep-tadeceno, bis(aliloxicarboxi)triciclo[4.3.0.1^{2,5}]-decano, bis(metacriloxi)triciclo[4.3.0.1^{2,5}]-decano y bis-(acril-oxi)triciclo[4.3.0.1^{2,5}]-decano.

Los polímeros cicloolefínicos se producen con empleo de al menos uno de los compuestos cicloolefínicos descritos anteriormente, en particular de los compuestos hidrocarbonados policíclicos.

Adicionalmente, pueden emplearse en la producción de los polímeros cicloolefínicos otras olefinas, que pueden copolimerizarse con los monómeros cicloolefínicos mencionados anteriormente. A éstas pertenecen entre otras etileno, propileno, isopreno, butadieno, metilpenteno, estireno y viniltolueno.

La mayoría de las olefinas mencionadas anteriormente, en particular las cicloolefinas y policicloolefinas, pueden obtenerse en el comercio. Adicionalmente, muchas olefinas cíclicas y policíclicas pueden obtenerse por reacciones de adición Diels-Alder.

La producción de los polímeros cicloolefínicos puede realizarse de manera conocida, como se describe entre otros lugares en las Memorias Descriptivas de Patente Japonesa 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 y 19761/1987 y las Memorias Descriptivas Japonesas Publicadas No. 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 271308/1986, 221118/1988 y 180976/1990 y en las Solicitudes de Patente Europea 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 pueden polimerizarse por ejemplo con empleo de compuestos de aluminio, compuestos de vanadio, compuestos de wolframio, o compuestos de boro como catalizador en un disolvente.

Está aceptado que la polimerización puede realizarse dependiendo de las condiciones, particularmente del catalizador empleado, con apertura de anillo o con apertura del enlace doble.

Adicionalmente, es posible obtener polímeros ciclo-olefínicos por polimerización de tipo radical, empleándose luz o un iniciador como formador de radicales. Esto es válido particularmente para los acrilol-derivados de cicloolefinas y/o cicloalcanos. Esta clase de polimerización puede realizarse tanto en solución como en estado puro.

Un sustrato de materia plástica preferido adicional comprende poli(met)acrilatos. Estos polímeros se obtienen generalmente por polimerización de tipo radical de mezclas que contienen (met)acrilatos. La expresión (met)acrilatos abarca metacrilatos y acrilatos así en forma de mezclas de ambos.

Estos monómeros son universalmente conocidos. A ellos pertenecen, entre otros, (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados, 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-etilhexilo; (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados, como p.ej. (met)acrilato de olefio, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de vinilo; (met)acrilatos de arilo, como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, donde los restos arilo pueden estar en cada caso insustituídos o sustituidos hasta 4 veces;

(met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo y (met)acrilato de bornilo;

(met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxi-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, y (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo;

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

(met)acrilatos de alcohol-éteres, como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo;

ES 2 275 114 T3

amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfona)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol;

5 metacrilatos que contienen azufre, como (met)acrilato de etilsulfoniletilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfoniletilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfoniletilo, sulfuro de bis((met)acriloiloxietilo);

10 (met)acrilatos polivalentes, como tri(met)acrilato de trimetiloilpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritilo y tri(met)acrilato de pentaeritritilo.

De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, estas mezclas contienen al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso y de modo particularmente preferible al menos 80% en peso, referido al peso de los monómeros, de metacrilato de metilo.

15 Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las formulaciones a polimerizar pueden poseer también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con metacrilato de metilo y los (met)acrilatos mencionados anteriormente.

20 A éstos pertenecen entre otros 1-alquenos, como hexeno-1 y hepteno-1; alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, y 4-metilpenteno-1;

acrilonitrilo; vinilésteres, como acetato de vinilo;

25 estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como p.ej. α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

30 compuestos vinílicos heterocíclicos, como 2-vinil-piridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinil-carbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcapro-lactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

35 vinil- e isoprenil-éteres;

derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido maleico,

anhídrido del ácido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida; y

40 dienos, como por ejemplo divinilbenceno.

Por lo general, estos comonómeros se emplean en una cantidad de 0 a 60% en peso, preferiblemente 0 a 40% en peso y de modo particularmente preferible 0 a 20% en peso, referido al peso de los monómeros, donde los compuestos pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla.

45 La polimerización se inicia por lo general con iniciadores de radicales conocidos. A los iniciadores preferidos pertenecen entre otros los azoiniciadores conocidos adicionalmente en la técnica, como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como compuestos de tipo peróxido, como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas mutuas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente, y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con compuestos no mencionados, que pueden formar asimismo radicales.

Estos compuestos se emplean a menudo en una cantidad de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,05 a 1% en peso referida al peso de los monómeros.

60 Los polímeros arriba mencionados pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla. En este contexto pueden emplearse también diversos policarbonatos, poli(met)acrilatos o polímeros cicloolefínicos, que se diferencian por ejemplo en el peso molecular o en la composición de monómeros.

65 Los sustratos de materia plástica correspondientes a la invención pueden producirse por ejemplo a partir de composiciones de moldeo de los polímeros mencionados anteriormente. En este contexto se emplean por lo general procesos de moldeo termoplásticos, como extrusión o moldeo por inyección.

ES 2 275 114 T3

El valor medio ponderal del peso molecular M_w de los homo- y/o copolímeros a emplear de acuerdo con la invención como composición de moldeo para la producción de los sustratos de materia plástica puede oscilar dentro de intervalos amplios, viniendo determinado habitualmente el peso molecular por la finalidad de aplicación y el modo de elaboración de la composición de moldeo. Por lo general, aquél está comprendido sin embargo en el intervalo de 20.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente de 50.000 a 500.000 g/mol y de modo particularmente preferible 80.000 a 300.000 g/mol, sin carácter limitante. Esta magnitud puede determinarse por ejemplo por cromatografía de permeación de gel.

Adicionalmente, los sustratos de materia plástica pueden obtenerse por procesos en cámara de colada. En este caso se añaden y polimerizan por ejemplo mezclas (met)acrílicas apropiadas en cualquier forma. Las mezclas (met)acrílicas de esta clase contienen por lo general los (met)acrilatos expuestos anteriormente, en particular metacrilato de metilo. Adicionalmente, las mezclas (met)acrílicas pueden contener los copolímeros expuestos anteriormente así como, particularmente para el ajuste de la viscosidad, polímeros, particularmente poli(met)acrilatos.

El valor medio ponderal de peso molecular M_w de los polímeros que se producen por el proceso de cámara de colada, es por lo general mayor que el peso molecular de los polímeros que se emplean en composiciones de moldeo. Con ello se obtienen una serie de ventajas conocidas. Por lo general, el valor medio ponderal del peso molecular de los polímeros que se producen por el proceso de la cámara de colada está comprendido en el intervalo de 500.000 a 10.000.000 g/mol, sin que esto constituya limitación.

Sustratos de materia plástica preferidos que se han producido por el proceso de la cámara de colada, pueden obtenerse en el comercio de Röhm GmbH & Co. KG bajo el nombre comercial [®]Plexiglas GS.

Adicionalmente, las composiciones de moldeo a emplear para la producción de los sustratos de materia plástica, así como las resinas acrílicas pueden contener aditivos habituales de toda clase. A ellos pertenecen entre otros antiestáticos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, ignifugantes, lubricantes, colorantes, agentes mejoradores de la fluidez, cargas, fotoestabilizadores y compuestos orgánicos de fósforo, como fosfitos, fosforinanos, fosfolanos o fosfonatos, pigmentos, agentes de protección contra la intemperie y plastificantes. La cantidad de aditivos está limitada sin embargo por la finalidad de aplicación.

Composiciones de moldeo particularmente preferidas, que contienen poli(met)acrilatos, pueden obtenerse bajo el nombre comercial Acrylite[®] de la firma Cyros Inc. USA. Composiciones de moldeo preferidas que contienen polímeros cicloolefínicos, pueden adquirirse bajo el nombre comercial [®]Topas de Ticona y [®]Zeonex de Nippon Zeon. Composiciones de moldeo de policarbonato pueden obtenerse por ejemplo bajo el nombre comercial [®]Makrolon de Bayer o [®]Lexan de General Electric.

De modo particularmente preferido, el sustrato de materia plástica contiene al menos 80% en peso, particularmente al menos 90% en peso, referido al peso total del sustrato, de poli(met)acrilatos, policarbonatos y/o polímeros cicloolefínicos. De modo particularmente preferible, los sustratos de materia plástica están constituidos por poli(metacrilato de metilo), pudiendo contener el poli(metacrilato de metilo) aditivos usuales.

De acuerdo con una forma de realización preferida, los sustratos de materia plástica pueden exhibir una resistencia al impacto según ISO 179/1 de al menos 10 kJ/m², preferiblemente al menos 15 kJ/m².

La forma y el tamaño del sustrato de materia plástica no son esenciales para la presente invención. Por lo general se emplean a menudo sustratos en forma de planchas o tableros, que tienen un espesor comprendido en el intervalo de 1 mm a 200 mm, particularmente 5 a 30 mm.

Antes que los sustratos de materia plástica sean provistos de un revestimiento, pueden activarse éstos por métodos apropiados, a fin de mejorar la adherencia. Para ello, el sustrato de materia plástica puede tratarse por ejemplo por un proceso químico y/o físico, dependiendo el proceso respectivo del sustrato de materia plástica.

Los cuerpos de materia plástica de la presente invención se proveen primeramente de una capa intermedia (b) promotora de adhesión que se encuentra entre el sustrato de materia plástica y el revestimiento inorgánico.

La propiedad esencial de la capa promotora de adhesión estriba en que la misma posee una adhesividad mayor tanto a la superficie de la materia plástica como a la capa dispersante del agua que la última a la superficie de materia plástica. Si bien existen numerosos polímeros orgánicos que se adhieren satisfactoriamente a una superficie de materia plástica hidrófuga, son necesarias determinadas propiedades para una adherencia suficiente a la capa dispersante del agua.

Estas propiedades están basadas en polímeros que contienen grupos polares, que se encuentran en la capa promotora de adhesión, exhibiendo los polímeros una solubilidad baja y pequeña susceptibilidad de hinchamiento de agua. Por lo general la solubilidad de los polímeros de la capa intermedia es menor que 1 g/l.

Esta polaridad puede obtenerse en general por medio de grupos polares que pueden ser componente tanto de la cadena principal como de las cadenas laterales.

ES 2 275 114 T3

Así, el polímero puede obtenerse por reacciones de poliadición o policondensación. A éstos pertenecen por ejemplo poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, resinas epoxi y poliamidas.

Un grupo adicional de compuestos apropiados como polímero son compuestos polivinílicos. A éstos pertenecen por ejemplo poliolefinas tales como polipropileno y polietileno; compuestos poliarílicos, como poliestireno; poli(met)acrilatos y polivinilacetatos. Para la producción de estos polímeros se han expuesto previamente compuestos vinílicos apropiados.

Entre estos polímeros que exhiben el efecto promotor de adhesión expuesto, dichos polímeros pueden contener grupos polares. Estos grupos pueden incorporarse en el polímero por ejemplo por la elección de copolímeros apropiados. Adicionalmente, estos grupos pueden injertarse también en un polímero por copolimerización de injerto.

Como grupos polares pueden mencionarse particularmente grupos hidroxilo, carboxilo, sulfonilo, amida de ácido carboxílico, nitrilo y silanol. Los mismos son preferiblemente componentes de un compuesto macromolecular, que contiene al mismo tiempo grupos apolares, tales como grupos alquilo, alquilenos, arilo o arileno.

La relación de grupos polares a grupos apolares de los polímeros debe seleccionarse de tal manera que se obtenga adherencia tanto a la superficie de la materia plástica hidrófuga, es decir apolar, como a la capa dispersante del agua, es decir la capa hidrófila. La polaridad no debe ser tan grande que el material de la capa promotora de adhesión propiamente dicho llegue a ser soluble en agua o susceptible de hinchamiento en agua. El hinchamiento en condiciones de saturación con agua a 20° no será superior a 10% en volumen y preferiblemente no será superior a 2% en volumen.

La polaridad de los polímeros no debe ser sin embargo tan baja que el material sea soluble en disolventes totalmente apolares, tales como gasolina. Los materiales más apropiados son solubles en disolventes orgánicos de polaridad limitada, como hidrocarburos clorados, ésteres, cetonas, alcoholes o éteres o mezclas de los mismos con aromáticos.

El equilibrio de afinidades necesario para las dos capas adyacentes se alcanza por regla general cuando el material de la capa promotora de adhesión contiene 0,4 a 100 miliequivalentes de grupos polares por cada 100 g del material polímero.

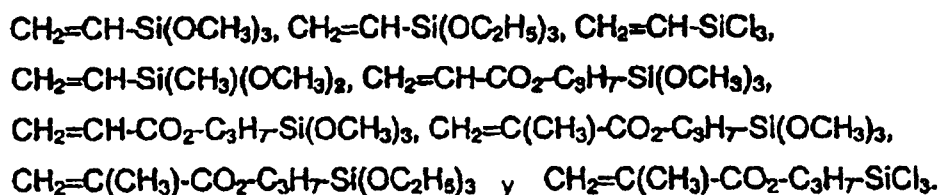
Los grupos polares se diferencian en su eficacia polarizante. Ésta aumenta en el orden nitrilo, hidroxilo, amida primaria de ácido carboxílico, carboxilo, sulfonilo, silanol. Cuanto más fuerte es el efecto polarizante, tanto menor es el contenido necesario en el material polímero. Mientras que de los grupos débilmente polares se emplean 4 a 100 miliequivalentes de grupos polares por cada 100 g de material polímero, son suficientes 0,4 a 20 miliequivalentes/100 g de los grupos fuertemente polares. Si el contenido de grupos polares se selecciona demasiado bajo, entonces no se alcanza una adhesión suficiente de la capa dispersante del agua. Por el contrario, si el contenido de grupos polares es demasiado alto, la susceptibilidad de hinchamiento en agua aumenta excesivamente, lo que reduce de nuevo la adherencia.

La polaridad de los polímeros obtenidos por policondensación o poliadición, que contienen grupos hidroxilo, puede aumentarse entre otros modos por reacción con silanos, que contienen al menos dos grupos hidrolizables por átomo de silicio, tales como átomos de halógeno, grupos alcoxi y/o grupos ariloxi.

A estos compuestos pertenecen entre otros tetraalcoxisilanos, por ejemplo tetrametoxisilano y tetraetoxisilano; trialcoxisilanos, por ejemplo metil-trimetoxi-silano, metil-trietoxisilano, etil-trimetoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, n-propil-trietoxisilano, e i-propil-trietoxisilano; dialcoxisilanos, por ejemplo dimetil-dimetoxisilano, dimetil-dietoxisilano, dietil-di-metoxisilano, dietil-dietoxisilano, di-n-propil-dimetoxi-silano, di-n-propil-dietoxisilano, di-i-propil-dimetoxi-silano, y di-i-propil-dietoxisilano.

Por lo que respecta a los polímeros que pueden obtenerse por policondensación o poliadición, dichos polímeros pueden estar también modificados, pudiendo obtenerse por polimerización de tipo radical de compuestos vinílicos.

Para la modificación de estos compuestos polivinílicos pueden emplearse particularmente silanos que contienen grupos vinilo que no son hidrolizables. A los compuestos silano vinílicos particularmente apropiados pertenecen entre otros



Adicionalmente se prefieren polímeros, que contienen grupos que conducen durante y/o después de la formación de la capa intermedia (b) a una reticulación. Para esto son particularmente apropiados silanos con 3 grupos hidrolizables y con un grupo vinílico, habiéndose expuesto anteriormente ejemplos de estos silanos.

ES 2 275 114 T3

Los polímeros polares pueden estar presentes individualmente o en forma de mezclas en la capa intermedia (b) promotora de adhesión.

Adicionalmente, la capa intermedia (b) puede contener aditivos y materiales auxiliares. A éstos pertenecen particularmente adyuvantes de dispersión, que comprenden también agentes tensioactivos.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, la capa intermedia se obtiene por aplicación a partir de una solución que contiene un disolvente con un índice de evaporación menor que o igual a 20, preferiblemente menor que o igual a 15.

El índice de evaporación (VD) es la relación entre el tiempo de evaporación determinado para el líquido a ensayar y el tiempo de evaporación para dietiléter ($C_2H_5OC_2H_5$) como líquido de comparación, describiéndose las condiciones de medida en DIN 53170.

De este modo pueden obtenerse cuerpos de materia plástica conformables térmicamente, en caso de que los espesores de las capas de los revestimientos (a) y (b) alcancen en total como máximo 700 nm.

Compuestos de esta clase son conocidos en general y pueden obtenerse comercialmente. Preferiblemente se emplean ésteres de ácidos carboxílicos, siendo particularmente preferidos acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, la capa intermedia (b) se aplica a partir de una solución que comprende al menos 70% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso de uno o más disolventes con un índice de evaporación inferior o igual a 20.

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, por el contacto del sustrato de materia plástica con los compuestos que tienen un índice de evaporación inferior o igual a 20 se produce un reblandecimiento del sustrato. Este efecto reblandecedor del compuesto que tiene un índice de evaporación inferior o igual a 20 puede determinarse por un aumento del valor de turbidez de acuerdo con el ensayo Taber (DIN 52347) después de 10 revoluciones. El ensayo de acuerdo con DIN 52347 se realiza para una fuerza de apoyo de 5,4 N, empleándose las ruedas de rozamiento "CS10F" de la firma Teledyne Taber. El valor de turbidez se determina de acuerdo con la disposición de ensayo A, sección 5.3.1. Para ello, el sustrato de materia plástica se sumerge durante 60 minutos en un disolvente adecuado. Los compuestos preferidos que tienen un índice de evaporación inferior o igual a 20 exhiben en el ensayo Taber subsiguiente después de 10 revoluciones de la rueda de rozamiento un Delta de Turbidez de al menos 4%, preferiblemente al menos 6% y de modo particularmente preferible 6,8%. El sustrato preferido es en este caso particularmente PMMA.

De acuerdo con una forma de realización adicional preferida, el sustrato de materia plástica después de la aplicación de la capa intermedia no se enturbia, sin embargo. Por consiguiente, el compuesto con un índice de evaporación inferior o igual a 20 debería exhibir un tiempo de acción máximo lo mayor posible, viniendo dado el tiempo de acción máximo por el intervalo de tiempo durante el cual no se observa enturbiamiento alguno del sustrato de materia plástica por contacto con los compuestos que tienen un índice de evaporación inferior o igual a 20. El límite de este tiempo de acción puede determinarse por simples ensayos previos, en los cuales se mide el tiempo hasta que aparece un enturbiamiento apreciable del sustrato de materia plástica por la acción del compuesto que tiene un índice de evaporación inferior o igual a 20. El enturbiamiento producido por los compuestos de contacto que tienen un índice de evaporación inferior o igual a 20 puede venir determinado por un aumento del valor de turbidez de 20%, exponiéndose los métodos para la determinación del enturbiamiento en DIN 52347, particularmente en la disposición de ensayo A, sección 5.3.1. Preferiblemente, este tiempo de acción es de al menos 60 minutos, preferiblemente al menos 240 minutos.

Las mezclas de revestimiento expuestas previamente pueden aplicarse sobre los sustratos de materia plástica por cualesquiera métodos conocidos. A ellos pertenecen entre otros procesos de inmersión, procesos de pulverización, aplicación con cuchilla doctor, revestimientos por inundación, y aplicación con rodillos o cilindros. Entre éstos es particularmente preferida la inundación.

Los procesos de revestimiento por inundación son conocidos por los expertos. Por lo general, se vierte un líquido sobre el material. En este contexto, la presión es por regla general tan baja que el líquido que se aplica sobre el sustrato no produce gotita alguna. El exceso de agente de revestimiento se recoge en una bandeja y se aplica eventualmente de nuevo a través de un filtro. Generalmente la aplicación se realiza mediante toberas, seleccionándose sin embargo la presión de modo que sea relativamente pequeña. Estas toberas son conducidas por dispositivos mecánicos sobre la plancha o sobre el borde de la plancha, de tal modo que el líquido aplicado con una presión muy pequeña produzca una cortina de flujo que recubre uniformemente el sustrato. La cantidad de líquido así como el avance con el que se conduce el haz sobre el sustrato, deben seleccionarse de tal manera que el revestimiento se aplique uniformemente. Realizaciones más detalladas de ello se encuentran en Brock/Groteklaes/Mischke, "Lehrbuch der Lacktechnologie", 2ª edición, 1998, Vincentz Verlag.

Los agentes de revestimiento empleados para la inundación contienen por lo general un contenido de sólidos comprendido en un intervalo de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 3% en peso, a fin de obtener un pequeño espesor de capa.

ES 2 275 114 T3

Los revestimientos así aplicados pueden curarse o secarse por lo general en un tiempo relativamente corto, por ejemplo dentro del intervalo de 1 minuto a 1 hora, por regla general entre aprox. 3 minutos y 30 minutos, preferiblemente entre aprox. 5 minutos y 20 minutos y a temperatura relativamente baja, por ejemplo a 70-110°C, preferiblemente a aprox. 80°C.

5 El espesor de capa de la capa intermedia no es particularmente crítico. Por razones económicas, éste se selecciona sin embargo relativamente pequeño dependiendo de las posibilidades, viniendo dado el límite inferior por la estabilidad del revestimiento total de (a) y (b). Por regla general el espesor de la capa intermedia promotora de adhesión después del curado está comprendido sin embargo en un intervalo de 0,05 μm a 10 μm , preferiblemente de 0,1 μm a 2 μm y de modo particularmente preferible 0,2 μm a 1 μm , sin que esto constituya una limitación. Si se producen cuerpos de materia plástica conformables térmicamente, entonces el espesor de la capa intermedia está comprendido preferiblemente en el intervalo de 50 nm a 400 nm, de modo más preferible 100 nm a 200 nm, sin que esto constituya una limitación. Los espesores de capa de los revestimientos (a) y/o (b) pueden determinarse por obtención de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión (TEM), determinándose por lo general el valor medio de la integral de la superficie de la capa.

Después del secado de la capa intermedia promotora de adhesión (b) se aplica sobre ella un revestimiento inorgánico (a) dispersante del agua.

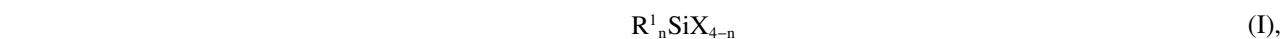
20 El concepto dispersante del agua significa que una gota de agua forma sobre la superficie un ángulo en el borde de 20 grados como máximo, preferiblemente 10 grados como máximo. Esta magnitud se determina a 20°C con un sistema de medida del ángulo de contacto G40 de la firma Krüss, Hamburgo.

25 En el marco de la presente invención, el concepto inorgánico significa que el contenido de carbono del revestimiento inorgánico es 25% en peso como máximo, preferiblemente 17% en peso como máximo y de modo muy particularmente preferible 10% en peso como máximo, referido al peso del revestimiento inorgánico (a). Esta magnitud puede determinarse por análisis elemental.

30 Como revestimiento inorgánico pueden aplicarse particularmente polisiloxanos, co-condensados de silanos y soles de sílice, estando limitado su contenido de carbono a los intervalos expuestos anteriormente.

35 Co-condensados de silano que pueden utilizarse para la producción del revestimiento (a) son conocidos en sí mismos, y se emplean para el apresto de materiales polímeros de acristalamiento. Los mismos se caracterizan, debido a su carácter inorgánico, por una estabilidad satisfactoria frente a la radiación UV y las influencias de la intemperie.

Estos co-condensados de silano pueden obtenerse, entre otros procedimientos, por condensación o hidrólisis de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I)



donde R^1 representa un grupo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, X un resto alcoxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno y n un número entero de 0 a 3, preferiblemente 0 ó 1, pudiendo los restos X o R^1 ser iguales o diferentes en cada caso.

45 La expresión "grupo que contiene 1 a 20 átomos de carbono" caracteriza restos de compuestos orgánicos con 1 a 20 átomos de carbono. La misma comprende grupos alquilo, cicloalquilo y aromáticos, grupos alquenoilo y grupos alquinoilo con 1 a 20 átomos de carbono, así como grupos heteroalifáticos y heteroaromáticos que, además de átomos de carbono e hidrógeno contienen particularmente átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. En este contexto, 50 los grupos mencionados pueden ser ramificados o no ramificados, pudiendo estar el resto R^1 sustituido o insustituido. Entre los sustituyentes se encuentran particularmente halógenos, grupos que contiene 1 a 20 átomos de carbono, y grupos nitro, ácido sulfónico, alcoxi, cicloalcoxi, alcanóilo, alcocarbonilo, éster de ácido sulfónico, ácido sulfínico, éster de ácido sulfínico, tiol, cianuro, epoxi, (met)acrilóilo, amino e hidroxilo. En el marco de la presente invención la expresión "halógeno" designa un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo.

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

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

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

65 A los grupos cicloalcoxi preferidos pertenecen grupos cicloalcoxi, cuyo resto hidrocarbonado es uno de los grupos cicloalquilo preferidos mencionados anteriormente.

De modo muy particularmente preferido, el resto R^1 significa un grupo metilo o etilo.

ES 2 275 114 T3

Con respecto a la definición del grupo X de fórmula (I) por lo que se refiere al grupo alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono así como al halógeno, se remite a la definición dada anteriormente. De modo preferible, el grupo X representa un resto metoxi o etoxi o un átomo de bromo o de cloro.

5 Estos compuestos pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla, a fin de producir co-condensados de silano.

Preferiblemente, al menos 80% en peso, de modo particularmente preferible al menos 90% en peso de los compuestos de silano empleados, referido al peso de los silanos condensables, contienen 4 grupos alcoxi o átomos de
10 halógeno.

Los tetraalcoxisilanos comprenden tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-i-propoxisilano y tetra-n-butoxisilano.

15 Se prefieren particularmente tetrametoxisilano y tetraetoxisilano. De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el contenido de estos tetraalcoxisilanos particularmente preferidos es como mínimo 80% en peso, en particular al menos 90% en peso, referido al peso de los compuestos de silano empleados.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, pueden emplearse también condensados de silano
20 que contienen partículas coloidales de SiO₂ disueltas. Soluciones de esta clase pueden obtenerse según el proceso sol-gel, en el cual se condensan particularmente tetraalcoxisilanos y/o tetrahalogenosilanos.

Convencionalmente, a partir de los compuestos de silano arriba mencionados se producen agentes de revestimiento acuosos, por hidrólisis de compuestos orgánicos de silicio con una cantidad de agua suficiente para la hidrólisis,
25 a saber > 0,5 moles de agua por mol de los grupos a hidrolizar, como p.ej. grupos alcoxi, preferiblemente bajo catálisis ácida. Como ácidos pueden emplearse p.ej. ácidos inorgánicos, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, etc., o ácidos orgánicos, como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos, etc., o cambiadores de iones ácidos, siendo el pH de la reacción de hidrólisis por regla general entre 2 y 4,5, preferiblemente 3.

30 Por lo general, se aprecia después de la puesta en contacto de los dos componentes de la reacción un aumento de temperatura. En ciertos casos puede ser necesario el aporte de calor externo al comienzo de la reacción, por ejemplo por calentamiento de la mezcla de reacción a 40-50°C. Generalmente se procura que la temperatura de reacción no sobrepase 55°C. La duración de la reacción es por regla general relativamente breve, siendo habitualmente inferior a una hora, por ejemplo del orden de 45 min.

Los compuestos de silano pueden condensarse para formar polímeros que contienen por lo general un valor medio ponderado del peso molecular M_w en el intervalo de 100 a 20.000, preferiblemente 200 a 10.000 y de modo particularmente preferible 500 a 1500 g/mol. Este peso molecular puede determinarse por ejemplo por espectroscopia
40 NMR.

La reacción de condensación puede interrumpirse por ejemplo por enfriamiento a temperaturas inferiores a 0°C o por aumento del pH con bases apropiadas, por ejemplo bases orgánicas, tales como aminas, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos.

45 Para el tratamiento ulterior, una parte de la mezcla agua-alcohol y de los ácidos volátiles puede separarse de la mezcla de reacción, por ejemplo por destilación.

Los co-condensados de silano que pueden emplearse de acuerdo con la invención pueden contener catalizadores de curado, por ejemplo en forma de compuestos de cinc y/u otros compuestos metálicos, tales como compuestos de cobalto, cobre o calcio, particularmente sus octoatos o naftenatos. El contenido de los catalizadores de curado es por regla general 0,1-2,5% en peso, especialmente 0,2-2% en peso, referido al co-condensado de silano total, sin que esto deba considerarse como limitación. Pueden mencionarse particularmente, por ejemplo, naftenato, octoato, acetato, o sulfato de cinc, etc.

55 Adicionalmente, pueden emplearse también capas de óxidos, particularmente óxidos de semimetales y metales como revestimiento (a) dispersante del agua. Entre los compuestos apropiados pueden mencionarse particularmente óxidos e hidróxidos que se derivan de silicio, aluminio, titanio, circonio, cinc y/o cromo.

60 Estos óxidos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas, por ejemplo como óxidos mixtos. La solubilidad de estos óxidos y/o hidróxidos en agua debería ser lo menor posible; por ejemplo, la solubilidad en agua a 20°C debería ser inferior a 1000 µg/l, preferiblemente inferior a 200 µg/l.

65 Estos óxidos pueden aplicarse por ejemplo en forma de soluciones coloidales, que se obtienen por hidrólisis de compuestos alcoxi. Soluciones coloidales de esta clase son conocidas por ejemplo por los documentos EP-A-0 149 182, EP-A-0 826 663, EP-A-0 850 203 y EP-1 022 318.

ES 2 275 114 T3

El tamaño de partícula de estas partículas de óxido no es crítico, dependiendo sin embargo la transparencia del tamaño de las partículas. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño de 300 nm como máximo, estando comprendidas particularmente en un intervalo de 1 a 200 nm, preferiblemente 1 a 50 nm.

5 De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, la solución coloidal se aplica preferiblemente a un pH mayor que o igual a 7,5, particularmente mayor que o igual a 8 y de modo particularmente preferible mayor que o igual a 9.

10 Las soluciones coloidales básicas son más baratas que las soluciones ácidas. Además, las soluciones coloidales básicas de partículas de óxidos son particularmente sencillas y estables al almacenamiento durante largo tiempo.

Los agentes de revestimiento descritos anteriormente pueden obtenerse en el comercio bajo el nombre comercial [®]Ludox (firma Grace, Worms); [®]Levasil (firma Bayer, Leverkusen); y [®]Klebosol (firma Clariant).

15 Adicionalmente, los agentes de revestimiento para la producción del revestimiento inorgánico (a) pueden contener aditivos y adyuvantes de elaboración convencionales. A éstos pertenecen particularmente, entre otros, adyuvantes de dispersión que comprenden también agentes tensioactivos.

20 Los agentes de revestimiento expuestos anteriormente para la producción del revestimiento inorgánico (a) se aplican con procesos de inundación sobre los sustratos de materia plástica.

25 De acuerdo con una forma de realización particular de la presente invención, los sustratos de materia plástica que contienen una capa intermedia (b) se revisten en un tramo de inundación particularmente largo. Así, son posibles tramos de inundación de acuerdo con la invención de al menos 1 m, preferiblemente al menos 2 m y de modo particularmente preferible al menos 3 m, sin que ello constituya limitación. En este contexto, la relación del espesor de capa del revestimiento (a) en el borde inferior del sustrato de materia plástica al espesor de capa en el borde superior del sustrato de materia plástica es como máximo 3, preferiblemente como máximo 2,5, determinándose los espesores de capa después del secado del revestimiento.

30 Se emplean adyuvantes de dispersión que contienen al menos un grupo aniónico, que exhiben una alta miscibilidad con el agua. Así, son solubles a 20°C particularmente al menos 10 g, preferiblemente al menos 50 g y de modo particularmente preferible al menos 150 g en 1000 g de agua, sin que se produzca una separación de fases, particularmente una formación de micelas.

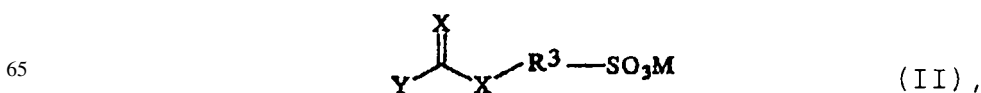
35 En el marco de la presente invención, los adyuvantes de dispersión son compuestos que disminuyen la energía superficial del agua. De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, una mezcla acuosa que contiene 0,1% en peso de adyuvante de dispersión, exhibe a 20°C una tensión superficial que es al menos 5 mN/m, preferiblemente de al menos 10 mN/m y de modo particularmente preferible al menos 15 mN/m inferior a la tensión superficial del agua pura. La tensión superficial puede determinarse con el Tensiómetro Interfacial Krüss K8600 E/E según Lecompte du Noüy de acuerdo con DIN 53914.

40 Adyuvantes de dispersión que contienen al menos un grupo aniónico son conocidos en la técnica, conteniendo estos adyuvantes de dispersión por lo general grupos carboxi, sulfonato y/o sulfato. Preferiblemente, estos adyuvantes de dispersión contienen al menos un grupo sulfonato. Adyuvantes de dispersión que contienen al menos un grupo aniónico comprenden adyuvantes de dispersión aniónicos y adyuvantes de dispersión anfóteros que, además de un grupo aniónico, tienen también un grupo catiónico. Entre ellos se prefieren los adyuvantes de dispersión aniónicos. Con los adyuvantes de dispersión aniónicos es particularmente posible la producción de cuerpos de materia plástica conformables.

50 Preferiblemente, los adyuvantes de dispersión que con tienen al menos un grupo aniónico tienen 2 a 20, de modo particularmente preferible 2 a 10 átomos de carbono, pudiendo contener el resto orgánico grupos tanto alifáticos como aromáticos. De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, se emplean adyuvantes de dispersión aniónicos, que contienen un resto alquilo o un resto cicloalquilo con 2 a 10 átomos de carbono.

55 Los adyuvantes de dispersión que contienen al menos un grupo aniónico pueden exhibir grupos polares adicionales, por ejemplo grupos carboxi, tiocarboxi o imino, éster de ácido carboxílico, éster de ácido carbónico, éster de ácido tiocarboxílico, éster de ácido ditiocarboxílico, éster de ácido tiocarbónico, éster de ácido ditiocarbónico, y/o amida de ácido ditiocarbónico.

60 De modo particularmente preferible, se emplean adyuvantes de dispersión de la fórmula (II)



ES 2 275 114 T3

donde X representa independientemente un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, Y un grupo de la fórmula OR^2 , SR^2 o NR^2 , donde R^2 representa independientemente un grupo alquilo con 1 a 5, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono y R^3 representa un grupo alquilen con 1 a 10, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y M un catión, particularmente un ion de metal alcalino, particularmente potasio o sodio, o un ion amonio. Con estos compuestos pueden obtenerse
5 en particular cuerpos de materia plástica, que pueden conformarse de modo particularmente satisfactorio.

La adición del adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico está limitada a una cantidad que no produzca esencialmente efecto desfavorable alguno sobre el revestimiento dispersante del agua. Por lo general, se añade a la composición de revestimiento 0,01 a 1% en peso, particularmente 0,03 a 0,1% en peso de uno o más
10 adyuvantes de dispersión que contienen al menos un grupo aniónico, referido al peso total de la composición de revestimiento.

Compuestos de esta clase pueden obtenerse particularmente de Raschig AG bajo el nombre comercial Raschig OPX o Raschig DPS.
15

Además del adyuvante de fluidez que contiene grupos aniónicos, la composición de revestimiento puede contener otros adyuvantes de dispersión, particularmente adyuvantes de dispersión no iónicos. Entre éstos se prefieren particularmente etoxilatos, pudiendo emplearse particularmente ésteres, así como alcoholes y fenoles que contienen grupos etoxi. A éstos pertenecen entre otros etoxilatos de nonilfenol.
20

Los etoxilatos contienen particularmente 1 a 20, particularmente 2 a 8 grupos etoxi. El resto hidrófobo de los alcoholes y ésteres etoxilados tiene preferiblemente 1 a 40, más preferiblemente 4 a 22 átomos de carbono, pudiendo emplearse restos alcohol y/o restos éster tanto lineales como ramificados.
25

Productos de esta clase pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo el nombre comercial [®]Genapol X80.

La adición de adyuvantes de dispersión no iónicos está limitada a una cantidad que no produzca esencialmente efecto desfavorable alguno sobre el revestimiento dispersante del agua. Por lo general se añade a la composición de revestimiento 0,01 a 2% en peso, particularmente 0,1 a 1% en peso de uno o más adyuvantes de dispersión no iónicos, referido al peso total de la composición de revestimiento.
30

Si se añade a la composición de revestimiento para la producción del revestimiento inorgánico además de un adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico un adyuvante de dispersión no iónico, entonces la relación en peso de adyuvante de dispersión aniónico a adyuvante de dispersión no iónico está comprendida preferiblemente en el campo de 0,01:1 a 1:1, de modo particularmente preferible 0,05:1 a 0,3:1.
35

Los barnices así aplicados se pueden curar por lo general en un tiempo relativamente corto, por ejemplo dentro del transcurso de 0,5 minutos a 1 hora, por regla general en el transcurso de aprox. 1 minuto a 30 minutos, preferiblemente en el transcurso de 3 minutos a 20 minutos y a temperatura relativamente baja, por ejemplo a 60-110°C, preferiblemente a aprox. 80°C para dar revestimientos extraordinariamente adherentes.
40

El espesor de capa del revestimiento inorgánico (a) no es relativamente crítico. Sin embargo, por lo general esta magnitud está comprendida después del curado en un campo de 0,05 μm a 2 μm , preferiblemente 0,05 μm a 1 μm y de modo particularmente preferible 0,05 μm a 0,5 μm , sin que esto constituya una limitación. Si se producen cuerpos de materia plástica térmicamente conformables, entonces el espesor del revestimiento inorgánico está comprendido preferiblemente en el intervalo de 50 nm a 600 nm, preferiblemente 100 nm a 400 nm y de modo particularmente preferible 150 nm a 250 nm.
45

Los cuerpos de materia plástica de la presente invención pueden conformarse térmicamente de modo extraordinario, sin que por ello se deteriore su revestimiento dispersante del agua, en caso de que la suma de los espesores de capa de revestimiento (a) y la capa intermedia (b) sea como máximo 700 nm, estando comprendido preferiblemente este valor en el intervalo de 100 a 500 nm.
50

La conformación es conocida por los expertos. En este contexto, el cuerpo de materia plástica se calienta y se conforma en una matriz apropiada. La temperatura a la cual tiene lugar la conformación depende de la temperatura de reblandecimiento del sustrato, a partir del cual se ha producido el cuerpo de materia plástica. Los restantes parámetros, como por ejemplo la velocidad de conformación y la fuerza de conformación son asimismo dependientes de la materia plástica, siendo estos parámetros conocidos por los expertos. Entre los procesos de conformación se prefieren particularmente procesos de conformación por flexión. Procesos de esta clase se emplean particularmente para la elaboración del vidrio fundido. Realizaciones más detalladas se encuentran en "Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten", por H. Kaufmann *et al.* editado por Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW y en VDI-Richtlinie 2008, página 1, así como en DIN-8580/9/.
55
60

Los cuerpos de materia plástica provistos de un revestimiento dispersante del agua de la presente invención exhiben una elevada resistencia al rozamiento. Preferiblemente, la resistencia al rozamiento según DIN 53778 es mayor o igual que 3.000 ciclos, particularmente mayor o igual que 5.000 ciclos y de modo particularmente preferible mayor o igual que 10.000 ciclos.
65

ES 2 275 114 T3

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el cuerpo de materia plástica es transparente, siendo la transparencia $\tau_{D65/10}$ según DIN 5033 al menos 70%, preferiblemente al menos 75%.

5 Preferiblemente, el cuerpo de materia plástica exhibe un módulo E según ISO 527-2 de al menos 1000 MPa, particularmente al menos 1500 MPa, sin que esto constituya una limitación.

10 Los cuerpos de materia plástica correspondientes a la invención son por lo general muy resistentes frente a la acción de la intemperie. Así, la estabilidad frente a la acción de la intemperie según DIN 53387 (Xenotest) es al menos 5.000 horas.

10 También después de una irradiación UV prolongada mayor que 5000 horas, el índice de amarilleo según DIN 6167 (D65/10) de los cuerpos de materia plástica preferidos es inferior o igual a 8, preferiblemente inferior o igual a 5, sin que esto constituya una limitación.

15 Los cuerpos de materia plástica de la presente invención pueden ser útiles por ejemplo en el sector de la construcción, particularmente para la producción de invernaderos o jardines de invierno, o como paredes de protección contra el ruido.

20 A continuación se ilustra más detalladamente la invención por ejemplos y ejemplos comparativos, sin que la invención deba considerarse limitada a estos ejemplos.

Ejemplo 1

Producción de la capa intermedia promotora de adhesión

25 Un copolímero constituido por 87,6% de metacrilato de metilo y 12,4% de gamma-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilano se disuelve en acetato de butilo, siendo el contenido de sólidos 0,7% en peso, y se aplica por inundación en una capa delgada sobre planchas de PMMA en una longitud de 3 m. Después del escurrido por goteo, la plancha revestida se seca durante 20 min a 80°C en el horno de aire circulante.

Producción de la capa dispersante del agua

30 25 partes en peso de un sol de sílice aniónico (contenido de sólidos 30%; [®]Levasil, que puede obtenerse de Bayer AG) se complementan con 0,05 partes en peso de sal potásica del éster 3-sulfopropílico del ácido O-etil-ditiocarbónico; [®]Raschig OPX, que puede obtenerse de Raschig AG) y 0,4 partes en peso de un alcohol de ácido graso etoxilado ([®]Genapol X80) con agua totalmente desmineralizada hasta 100 partes en peso, se ajustan con NaOH a un pH de 9,5, y se revisten por inundación en capa fina sobre la plancha provista con la capa promotora de adhesión. La longitud del tramo de inundación era 3 m (longitud de las planchas), y la velocidad de avance de la tobera de inundación era 0,75 m/min. El mojado y la dispersión del agente de revestimiento eran muy satisfactorios.

40 Después del desaireado, la plancha provista con la capa promotora de adhesión y la capa dispersante del agua se secó durante 20 min a 80°C en el armario de secado con aire circulante.

45 La determinación del espesor de capa de las capas extremadamente finas puede realizarse por medio de corte fino en el microscopio electrónico de transmisión. El espesor de la capa intermedia era, dependiendo de la dirección de inundación, de 140 a 220 nm, y el del revestimiento inorgánico 170 a 270 nm.

50 La determinación de la adherencia del revestimiento se realizó de acuerdo con el ensayo de rozamiento en húmedo según DIN 53778 con un aparato para ensayo del rozamiento en húmedo de la firma Gardner, modelo M 105/A. Se encontró un valor de 10.000 ciclos para un espesor de capa de 310 nm en total (zona superior de la plancha revestida, vista en la dirección de inundación). Para un espesor de capa de 490 nm en total, se determinó un valor de 17.000 ciclos (zona inferior de la plancha).

55 El ángulo de contacto con el agua a 20°C se determinó con un sistema de medida del ángulo de contacto G40 de la firma Krüss, Hamburgo. Este ángulo era $< 5^\circ$.

La plancha exhibía propiedades ópticas satisfactorias.

Ejemplo Comparativo 1

60 Se repitió esencialmente el Ejemplo 1, excepto que la capa inorgánica se aplicó por inundación a partir de una mezcla que no contenía Raschig OPX.

65 El mojado de la plancha de PMMA por el agente de revestimiento inorgánico era deficiente, no obteniéndose capa unitaria alguna.

ES 2 275 114 T3

Ejemplo Comparativo 2

Se repitió esencialmente el ejemplo 1, excepto que la capa inorgánica se aplicó por inundación a partir de una mezcla que no contenía Raschig OPX. Por otra parte, el contenido de alcohol graso etoxilado ([®]Genapol X80) se aumentó hasta 0,8 partes en peso.

La nivelación del agente de revestimiento inorgánico era satisfactoria, siendo sin embargo insuficiente la adherencia del revestimiento al sustrato.

10 Ejemplo Comparativo 3

Se repitió esencialmente el ejemplo 1, excepto que la capa inorgánica se aplicó por inundación a partir de una mezcla que no contenía Raschig OPX. Sin embargo, se añadieron 0,05 partes en peso de un adyuvante de dispersión no iónico (FC 431 de 3M).

15 La nivelación del agente de revestimiento inorgánico era satisfactorio. Sin embargo, la adherencia al sustrato era tan baja que el revestimiento se desprendió sin esfuerzo mecánico de mayor importancia.

Ejemplo 2

20 Se repitió esencialmente el ejemplo 1, excepto que la capa inorgánica se aplicó por inundación a partir de una mezcla que contenía, en lugar de Raschig OPX, 0,05 partes en peso de sal de sodio del éster 3-sulfopropílico del ácido N,N-dimetil-ditiocarbámico (Raschig DPS).

25 La nivelación del agente de revestimiento era satisfactorio, exhibiendo la plancha propiedades satisfactorias dispersantes del agua (ángulo de contacto < 10°). Adicionalmente, se obtuvo una plancha que exhibía propiedades ópticas satisfactorias.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de cuerpos de materia plástica dispersantes del agua que tienen un sustrato de materia plástica, al menos un revestimiento inorgánico (a) dispersante del agua, y una capa intermedia (b) promotora de adhesión, que se encuentra entre el sustrato de materia plástica y el revestimiento inorgánico, **caracterizado** porque se aplica sobre un sustrato de materia plástica provisto de una capa intermedia (b) un revestimiento inorgánico (a) por inundación, conteniendo la composición empleada para la inundación al menos un adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico, que presenta una miscibilidad elevada con el agua sin separación de fases.
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque 50 g del adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico pueden disolverse en 1000 g de agua a 20°C, sin que se produzca separación de fases.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico contiene al menos un grupo sulfonato.
4. Proceso según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el adyuvante de dispersión iónico que contiene al menos un grupo sulfonato contiene al menos un grupo polar, que comprende un grupo carboxi, tiocarboxi, o imino.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico tiene 2 a 10 átomos de carbono.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico es un adyuvante de dispersión aniónico.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la composición empleada para la inundación contiene al menos un adyuvante de dispersión no iónico.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la relación en peso del adyuvante de dispersión que contiene al menos un grupo aniónico al adyuvante de dispersión no iónico está comprendida en el intervalo de 0,1:1 a 1:1.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato de materia plástica comprende copolímeros de cicloolefinas, poli(tereftalato de etileno), policarbonatos y/o poli(met)acrilatos.
10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato de materia plástica está constituido por poli(metacrilato de metilo).
11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato de materia plástica tiene una resistencia al impacto de al menos 10 kJ/m² según ISO 179/1.
12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato de materia plástica tiene un espesor comprendido en el intervalo de 1 mm a 200 mm.
13. Proceso según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el espesor de la capa intermedia promotora de adhesión (b) está comprendido en el intervalo de 0,05 a 2,0 μm.
14. Proceso según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la capa intermedia promotora de adhesión comprende polímeros vinílicos modificados con grupos polares.
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el contenido de carbono del revestimiento inorgánico (a) es como máximo 17% en peso, referido al peso del revestimiento (a).
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la composición empleada para la producción del revestimiento inorgánico (a) es una solución coloidal de compuestos inorgánicos y/u organometálicos.
17. Proceso según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la solución coloidal se aplica a un pH de al menos 7,5.
18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el revestimiento inorgánico (a) puede obtenerse por condensación de una composición que contiene al menos 80% en peso de alquiltrialcoxisilanos y/o tetraalcoxisilanos, referido al contenido de silanos condensables.
19. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el espesor de capa de los revestimientos (a) y (b) está comprendido en el intervalo de 0,1 a 3 μm.

ES 2 275 114 T3

20. Proceso según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la resistencia al rozamiento del cuerpo de materia plástica según DIN 53778 es al menos 10.000 ciclos.

5 21. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el cuerpo de materia plástica tiene un módulo E según ISO 527-2 de al menos 1500 MPa.

22. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el cuerpo de materia plástica tiene una resistencia a la acción de la intemperie según DIN 53387 de al menos 5.000 horas.

10 23. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el cuerpo de materia plástica tiene una transparencia según DIN 5033 de al menos 70%.

15 24. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el revestimiento (b) se aplica por inundación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65