





DOMANDA NUMERO	102010901837515
Data Deposito	10/05/2010
Data Pubblicazione	10/11/2011

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	08	K		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	08	K		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	08	L		

Titolo

COMPOSIZIONE POLIMERICA CON CARATTERISTICHE DI ASSORBIMENTO DEL CALORE E MIGLIORATE CARATTERISTICHE DI COLORE.

"COMPOSIZIONE POLIMERICA CON CARATTERISTICHE DI ASSORBIMENTO DEL CALORE E MIGLIORATE CARATTERISTICHE DI COLORE"

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda una composizione di polimeri che assorbe la radiazione infrarossa (IR) contenente un materiale sintetico termoplastico trasparente, un materiale inorganico assorbente gli infrarossi, detto nel seguito anche assorbente degli IR, e almeno un pigmento inorganico di scala nanometrica, nonché la produzione e l'uso delle composizioni di polimeri conformi all'invenzione e i prodotti fabbricati a partire da esse. In particolare la presente invenzione riguarda la riduzione di effetti indesiderati di dispersione provocati da assorbenti degli IR inorganici a base di wolframato, nonché l'uso della composizione di polimeri conforme all'invenzione che contiene questi assorbenti degli IR per la produzione di lastre per l'impiego in edifici, veicoli a motore e veicoli su rotaia o velivoli.

Vetrate costituite da composizioni che contengono dei polimeri termoplastici trasparenti come per esempio il policarbonato offrono, per l'impiego nel campo dei veicoli e per gli edifici, molti vantaggi rispetto alle normali vetrate di vetro. Tra questi si contano per esempio un più alto coefficiente di sicurezza alla rottura e/o un risparmio di peso che, nel caso di vetrate per automobili, rendono possibile una più alta sicurezza per gli occupanti in caso di incidenti di traffico e un più ridotto consumo di carburante. Per finire, i materiali trasparenti che contengono dei polimeri termoplastici trasparenti permettono, a motivo della maggiore semplicità di foggiatura, una libertà di design sostanzialmente più grande.

Costituisce d'altra parte uno svantaggio il fatto che la diatermasia alta (cioè la trasparenza per la radiazione IR) dei polimeri termoplastici trasparenti sotto l'influenza del sole porta ad un indesiderato riscaldamento all'interno di veicoli e edifici. Le più alte temperature nello spazio interno riducono il confort per gli occupanti o rispettivamente gli abitanti e possono portare con sé un aumento delle esigenze di climatizzazione, le quali a loro volta fanno aumentare il consumo di energia e eliminano così di nuovo gli effetti positivi. Al fine di tener conto ciò nonostante della richiesta di un ridotto consumo di energia combinato con un alto confort per gli occupanti, sono necessarie delle lastre che siano provviste di una corrispondente protezione termica. Ciò vale in particolare per il campo delle automobili.

Come è noto già da lungo tempo, la maggior parte dell'energia solare oltre che nel campo della luce visibile compreso tra 400 nm e 750 nm si presenta nel campo del vicino infrarosso (NIR) tra 750 nm e 2500 nm. La radiazione solare penetrante viene assorbita per esempio all'interno di una automobile e viene emessa come radiazione termica di grande lunghezza d'onda che ha una lunghezza d'onda da 5 µm a 15 µm. Dato che in questo campo i normali materiali per vetrate – in particolare i polimeri termoplastici trasparenti nel campo del visibile – non sono trasparenti, la radiazione termica non può venire irradiata verso l'esterno. Si ottiene un effetto serra e l'abitacolo si riscalda. Al fine di mantenere quanto più possibile piccolo questo effetto, la

trasmissione delle vetrate nel campo NIR dovrebbe di conseguenza venire ridotta nei limiti del possibile al minimo. Gli usuali polimeri termoplastici trasparenti come per esempio il policarbonato sono però trasparenti sia nel campo del visibile come pure nel campo NIR.

Sono di conseguenza necessari per esempio degli additivi i quali nel NIR presentino una trasparenza quanto più possibile ridotta senza influire in modo svantaggioso sulla trasparenza nel campo visibile dello spettro.

Tra i materiali sintetici termoplastici trasparenti, i polimeri a base di polimetilmetacrilato (PMMA) e il policarbonato sono particolarmente ben adatti per l'uso come materiale per vetrate. A motivo della tenacità elevata, in particolare il policarbonato ha un profilo di proprietà molto buono per scopi di impiego di questo genere.

Al fine di conferire a questi materiali sintetici delle proprietà di assorbimento degli infrarossi, si impiegano dei corrispondenti materiali assorbenti gli infrarossi come additivi. In particolare a questo scopo sono interessanti sistemi di assorbenti degli IR i quali dispongono di un ampio spettro di assorbimento nel campo NIR (vicino infrarosso, 750 nm – 2500 nm) con allo stesso tempo uno scarso assorbimento nel campo del visibile (scarso colore proprio). Le corrispondenti composizioni di polimeri devono per di più presentare una stabilità termica alta nonché una stabilità eccellente alla luce.

E' noto un gran numero di assorbenti degli IR a base di materiali organici o inorganici che possono venire impiegati in termoplasti trasparenti. Una scelta di materiali di questo tipo è descritta per esempio in J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 1197 (1992), nella pubblicazione brevettuale statunitense US-A 5,712,332 o nella pubblicazione brevettuale giapponese JP-A 06240146.

Additivi che assorbono gli IR a base di materiali organici hanno d'altra parte spesso lo svantaggio di presentare una scarsa stabilità nei confronti dei carichi termici o della radiazione. Così molti di questi additivi non hanno una sufficiente stabilità termica per venire incorporati in termoplasti trasparenti per il fatto che nel corso della loro lavorazione sono necessarie temperature che arrivano fino a 350°C. Inoltre, le vetrate durante l'uso sono spesso esposte per archi di tempo piuttosto lunghi a temperature di oltre 50°C a motivo dell'irraggiamento solare, il che può portare alla decomposizione o alla degradazione degli assorbenti organici.

Inoltre, gli assorbenti degli IR organici spesso non presentano una banda di assorbimento abbastanza ampia nel campo NIR, di modo che il loro impiego in qualità di assorbenti degli IR in materiali per vetrate è inefficiente, dove in aggiunta si presenta spesso anche un forte colore proprio di questi sistemi, cosa che di regola non è desiderata.

Additivi che assorbono gli IR a base di materiali inorganici sono spesso, in confronto con gli additivi organici, notevolmente più stabili. In aggiunta l'impiego di questi sistemi spesso è più economico per il fatto che nella maggior parte dei casi essi presentano un rapporto prezzo su prestazioni notevolmente più favorevole. Così i materiali a base di boruri a particelle fini, come

per esempio lo esaboruro di lantanio, si sono dimostrati degli efficienti assorbenti degli IR per il fatto che essi dispongono in particolare di una banda di assorbimento ampia. Boruri di questo tipo a base di La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, ER, Tm, Yb, Lu, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W e Ca sono tra l'altro descritti per esempio nelle pubblicazioni brevettuali DE 10392543 o EP 1 559 743.

Uno svantaggio di questi additivi è d'altra parte il loro significativo colore proprio. Gli additivi che contengono boruro impartiscono al materiale sintetico trasparente, dopo l'incorporazione, una caratteristica colorazione verde che spesso è indesiderata per il fatto che essa limita in modo notevole lo spazio di gioco per impartire un colore neutro.

Per la compensazione del colore proprio, si impiegano spesso delle quantità piuttosto grandi di ulteriori agenti coloranti, il che tuttavia compromette le proprietà ottiche della composizione e porta ad una notevole riduzione della trasmissione nel campo del visibile. Ciò indesiderato in particolare in vetrate per veicoli o in casi speciali in cui la vista del guidatore non deve venire compromessa è addirittura inammissibile.

Si è visto che additivi che assorbono gli IR del gruppo del wolframati dispongono, in confronto con assorbenti inorganici degli IR a base di boruro noti dallo stato della tecnica, un assorbimento proprio più ridotto nel campo visibile dello spettro e portano a dei materiali termoplastici con un più ridotto colore proprio. Per di più essi hanno una desiderabile caratteristica di assorbimento ampia nel campo NIR . Per quanto riguarda questi wolframati, si tratta di ossidi di wolframio a base di WyOz (W = wolframio, O = ossigeno, z/y = 2,20 – 2,99) o a base di MxWyOz (M = H, He, metallo alcalino, metallo alcalino terroso, terre rare, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1, z/y = 2,2-3,0).

La produzione e l'impiego di queste sostanze in materiali termoplastici sono noti in linea di principio e sono descritti per esempio in H. Takeda, K. Adachi, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 4059 – 4061, (2007), e nelle pubblicazioni brevettuali WO 2005037932, JP 2006219662, JP 2008024902, JP 2008150548, WO 2009/059901 e JP 2008214596.

La bassa colorazione propria di questi sistemi è un vantaggio per il fatto che in questo modo viene resa possibile una grande libertà nell'impartire il colore al rispettivo prodotto finito. Il colore definitivo lo si ottiene mediante l'aggiunta di ulteriori pigmenti ovvero coloranti. Inoltre le composizioni di policarbonato che assorbono gli IR presentano un rapporto tra prezzo e prestazioni accettabile o addirittura interessante da un punto di vista economico.

In linea di principio, gli additivi che assorbono gli IR del gruppo dei wolframati sono adatti, a motivo dei vantaggi descritti in quanto precede, per termoplasti trasparenti come il polimetilmetacrilato e il policarbonato. D'altra parte si è visto che questi additivi in composizioni termoplastiche trasparenti portano a impressioni di colore inattese indipendentemente dal loro colore proprio.

L'impressione di colore di un oggetto non trasparente è da ricondursi alla luce riflessa. Un oggetto che assorbe per esempio i componenti ad onde lunghe della luce ha un aspetto blu per il fatto che le frazioni a onde più corte che rimangono dello spettro vengono riflesse. La presente domanda riguarda tuttavia oggetti trasparenti, come per esempio lastre di finestra. Per oggetti trasparenti si intendono in questo contesto corpi che presentano una trasmissione (non esposti agli agenti atmosferici, non invecchiati) di almeno il 10% ed un offuscamento (haze) minore del 3,0%, di preferenza minore del 2,5%, in modo ulteriormente preferenziale al di sotto del 2,0% e in modo particolarmente preferito minore dell'1,5%. Nei corpi trasparenti, in confronto con gli oggetti non trasparenti, di solito non sta in primo piano il colore in riflessione ma piuttosto il colore in trasmessione. L'oggetto agisce dunque come un filtro di colore. Al fine di non compromettere la trasparenza della lastra vengono impiegati di preferenza degli agenti coloranti i quali si sciolgono nella matrice di polimero o che presentano una dimensione delle particelle così piccola che essi non provocano alcun offuscamento, dove niente offuscamento ai sensi della presente invenzione significa un offuscamento minore del 3% per un dato spessore dello strato, misurato secondo la norma ASTM D1003.

Di fatto, le particelle di assorbenti degli IR impiegate a base di wolframati non portano ad un offuscamento del corrispondente elemento di vetrata (offuscamento minore del 3%).

D'altra parte si è visto che queste particelle, la cui dimensione di preferenza è compresa nel campo dei nanometri, a partire da una certa concentrazione possono generare degli effetti di diffusione nella matrice in cui esse sono inglobate, indipendentemente dal tipo e dalle altre proprietà delle particelle. Mentre questa dispersione influisce solo in un modo non degno di nota sulla trasmissione e di conseguenza sulla trasparenza dell'articolo, l'impressione di colore dell'articolo viene tuttavia modificata in parte in modo intenso da parte della luce dispersa, in particolare in funzione dell'angolo di osservazione.

Gli additivi che assorbono gli IR del gruppo dei wolframati portano di conseguenza nella parte finita, dunque per esempio in una lastra trasparente, in determinate condizioni di luce e sotto determinati angoli di osservazione, a riflessi colorati indesiderati. Così le corrispondenti lastre, in funzione della concentrazione impiegata di assorbente degli IR inorganico, mostrano dei bagliori da bluastri a violetti. Questa impressione di colore, come si è già descritto, non è il risultato del colore dei pigmenti aggiunti scelti e dei materiali assorbenti, ma è da ricondursi agli effetti di diffusione delle nanoparticelle che si possono osservare in particolare ad angoli di osservazione compresi tra 1 e 60°. Per effetto di questa dispersione (diffusione), l'impressione complessiva di colore del corrispondente articolo, per esempio un veicolo o un edificio, può venire influenzata in modo negativo.

L'effetto di diffusione come già descritto è spesso percepito come un colore da bluastro a violetto. E' però spesso desiderabile un'impressione di colore neutra, il che vuol dire che l'impressione di colore naturale non viene disturbata da effetti di diffusione. Ciò significa che il

colore provocato dall'effetto di diffusione da una parte deve essere relativamente vicino al punto incolore e dall'altra parte deve essere vicino al colore proprio della parte costruttiva.

Si deve mettere l'accento sul fatto che questo effetto di colore non viene provocato dal normale colore assorbito ovvero trasmesso. Questo fenomeno è causato solo da luce diffusa. Di solito, i coloranti o i pigmenti colorati non contribuiscono a questo effetto di colore. Solo determinati additivi, come per esempio gli assorbenti degli IR a base di wolframati di scala nanometrica, provocano questo effetto. Per di più si deve accennare al fatto che questo effetto di diffusione è spiccato solo in determinate condizioni di luce e sotto definiti angoli di osservazione. Questo è ciò che si verifica, per esempio, quando l'articolo – di preferenza una lastra – viene osservato in buone condizioni di luce, cioè sotto l'irraggiamento solare e ad angoli di osservazione compresi tra 1 e 60°.

La luce diffusa bluastra è provocata dall'additivo per IR che è costituito da particelle fini. Queste particelle, che in media presentano una dimensione, la quale può venire determinata per esempio per mezzo di TEM (microscopia elettronica in trasmissione), di preferenza minore di 200 nm, in maniera particolarmente preferenziale minore di 100 nm, provocano un effetto di diffusione e di conseguenza possono anche portare a riflessi colorati indesiderati. Al fine di ridurre al minimo questo effetto si potrebbe ridurre il diametro granulometrico delle particelle o limitare la quantità di particelle nella matrice. Ciò d'altra parte è complicato per il fatto che le particelle devono venire macinate in un modo molto fine e vi è il rischio di una riagglomerazione ovvero, nel caso di una concentrazione di particelle troppo scarsa, vi è il rischio che l'effetto desiderato non si possa più ottenere.

E' noto che le particelle fini possono provocare una cosiddetta diffusione di Raleigh. Questa diffusione di Raleigh è descritta per esempio in C.F. Bohren, D. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley, New York 1983. Il comportamento di diffusione delle nanoparticelle a base di wolframato non è stato fino ad ora descritto. I campi di concentrazione in cui si perviene agli effetti di diffusione colorati descritti in una matrice termoplastica parimenti non erano fino ad ora noti. Misure che servono ad indebolire l'effetto descritto non erano evidenti dallo stato della tecnica del tempo.

Per di più sono noti dei materiali da stampaggio termoplastici i quali contengono sia assorbenti degli IR come pure pigmenti colorati, tra gli altri neri di carbone, al fine di influire sia sulle proprietà di assorbimento del calore come pure sul colore impresso. Provvedimenti per la riduzione della radiazione diffusa provocata da particelle a base di wolframato che assorbono gli IR sono tuttavia descritti in letteratura altrettanto poco di questo effetto indesiderato.

Composizioni a base di policarbonato che contengono assorbenti degli IR inorganici a base di wolframato sono state descritte in diverse pubblicazioni.

Dalla pubblicazione brevettuale internazionale WO 2007/008476 A1 sono noti dei materiali da stampaggio che contengono assorbenti degli IR a base di boruro e speciali neri di carbone,

dove per mezzo della combinazione di questi componenti si vuole ottenere un effetto sinergico per ciò che si riferisce alle proprietà di assorbimento degli IR.

La pubblicazione brevettuale statunitense US2006/0251996 descrive degli assorbenti inorganici degli IR, tra di questi tra gli altri anche dei wolframati, i quali, possono venire impiegati in combinazione con ulteriori pigmenti, come per esempio anche il nero di carbone. Tuttavia, nella pubblicazione brevettuale statunitense US 2006/0251996 non sono descritti né il problema della dispersione del colore né composizioni con un determinato rapporto tra assorbente degli IR e nero di carbone.

In nessuno dei documenti descritti come stato della tecnica sono descritti effetti di diffusione ovvero di riflessione di assorbenti inorganici degli IR in materiali termoplastici e i problemi che ne derivano.

Il problema della presente invenzione era di conseguenza la messa a disposizione di composizioni di polimeri trasparenti con un offuscamento scarso o nullo, un buon assorbimento degli IR e con effetti di colore dovuti a diffusione ridotti al minimo, le quali non presentassero gli svantaggi delle composizioni note dallo stato della tecnica.

Inoltre un compito della presente invenzione era di mettere a disposizione queste composizioni nella forma di masterbatch per la lavorazione ulteriore, nonché parti sagomate prodotte con queste composizioni.

Un compito ulteriore della presente invenzione era quello di mettere a disposizione delle lastre ad alto assorbimento degli IR con uno scarso colore proprio e una trasparenza elevata (trasmissione > 10 %).

Per il rilevamento e la misura degli effetti di diffusione, dei provini vengono sottoposti ad una misura sotto un angolo di incidenza di 60° rispetto alla verticale con una fonte di luce bianca puntiforme con uno stretto angolo di apertura inferiore a 2° e la dispersione viene misurata sotto un angolo di uscita da 30° a -80° rispetto alla verticale (si confronti la figura 1). Inoltre vengono calcolate le coordinate di colore CIELAB L*, a*, b* con luce di tipo D65 e osservatore a 10° secondo la norma ASTM E 308. Questo sistema di colore è descritto per esempio in Manfred Richter: Einführung in die Farbmetrik. 1984 ISBN 3-11-008209-8. Per la valutazione del colore, si usa il valore di b* ad un angolo di uscita di -10°. Questo valore di b* è definito nel seguito b* (60°), dove il valore di 60° è riferito all'angolo di incidenza.

Le misure sono state condotte con un goniofotometro "Gon360-105" della società Instrument Systems. L'allestimento di misura è mostrato in figura 1, in cui si hanno i seguenti significati

- 1 campione,
- 2 sorgente di luce bianca.
- 3 rivelatore con valutazione delle coordinate di colore,
- 4 luce irraggiata a 60° rispetto alla normale (la perpendicolare),
- 5 luce diffusa e riflessa,

- 6 campo angolare in cui il rivelatore misura il colore, e
- 7 direzione perpendicolare di incidenza (direzione normale).

Per di più, viene misurata la riflessione emisferica dei provini secondo la norma ASTM E 1331 e si calcolano le coordinate di colore CIELAB L*, a*, b* con luce di tipo D65 e osservatore a 10° secondo la norma ASTM E 308. Il corrispondente valore di b* è definito nel seguito b* (emisferico).

Una misura della grandezza dell'effetto di diffusione è dunque la misura del valore di b* in riflessione (b* (60°)), in cui si misura la luce diffusa. Quanto più b* (60°) è vicino a zero, tanto più scarsa è la riflessione nel campo blu.

Il valore di b* (60°) della luce riflessa ad un angolo di uscita di -10° dei corpi sagomati conformi all'invenzione è compreso di preferenza in un campo da -2,5 a 0,0, in modo ulteriormente preferito da -2,3 a 0,0.

Il limite di -2,5 ovvero di -2,3 per il b* (60°) è il risultato dell'esigenza che per i vetri di automobile è richiesto un colore quanto più possibile grigio neutro, ma le nanoparticelle provocano sempre una diffusione bluastra.

Il valore assoluto del valore Δb^* , calcolato dalla differenza tra $b^*(60^\circ)$ e la riflessione emisferica b^* (emisferico), che è minore di 1,0 nei corpi sagomati conformi all'invenzione.

Il limite di Δb^* < 1,0 risulta dalla differenza di colore che può venire rilevata dall'occhio umano di Delta E (calcolata secondo la norma DIN 6174), che è minore di 1,0. Dato che per quanto riguarda questa diffusione si tratta in sostanza di una diffusione bluastra, il calcolo viene qui semplificato alla differenza Δb^* , che è riferita alla frazione blu della luce.

Nello studio del comportamento di diffusione si è visto che gli effetti di diffusione indesiderati dipendono in modo forte dalla concentrazione dell'assorbente degli IR a base di wolframato nella matrice di polimero.

Basse concentrazioni, il che vuol dire concentrazioni al di sotto dello 0,003 % in peso (riferito al contenuto di solidi di wolframato), non disturbano l'impressione di colore per il fatto che la diffusione di luce blu è relativamente scarsa (il valore di b* (60°) è compreso in un campo da 0,0 a -2,5 e di preferenza è compreso tra 0,0 e -2,0), tuttavia composizioni con una concentrazione così bassa presentano però anche un assorbimento insufficiente degli IR (T_{DS} >70%).

Si è visto in modo sorprendente che determinati pigmenti inorganici di scala nanometrica riducono l'effetto indesiderato di diffusione, in particolare a concentrazioni di assorbente degli IR maggiori dello 0,0030 % in peso (riferito al contenuto di solidi di wolframato) senza influire in un modo notevole sulla trasparenza e senza modificare in modo negativo l'impressione complessiva di colore (impressione di colore neutra).

Altri pigmenti e coloranti al contrario sono meno efficaci o non sono per niente efficaci ovvero falsano l'impressione di colore originaria oppure, come i coloranti organici, non sono stabili a

lungo termine e possono così portare ad effetti di colore indesiderati. Per di più, l'impiego aggiuntivo di agenti coloranti è costoso e di conseguenza non è economico.

Si è scoperto che in particolare determinati neri di carbone, di preferenza neri di carbone di scala nanometrica, riducono in un modo notevole il fenomeno descritto di una diffusione bluastra in certi campi di concentrazione. A questo riguardo è stato sorprendente in particolare il fatto che già concentrazioni relativamente scarse nel campo dallo 0,0005 % in peso allo 0,0035 % in peso sono sufficienti per ridurre in modo significativo questo effetto.

Per di più è stato sorprendente il fatto che solo determinati rapporti di nero di carbone di scala nanometrica su additivo che assorbe gli IR a base di wolframato riducano l'effetto di diffusione. Concentrazioni troppo alte di nero di carbone riducono in un modo drastico la trasmissione (<10 %) e modificano il colore proprio della composizione, mentre una concentrazione troppo scarsa di nero di carbone ha solo un effetto insufficiente. Lo stesso vale per la concentrazione degli assorbenti degli IR a base di wolframato.

Si è di conseguenza scoperto con sorpresa che solo in un campo di concentrazioni strettamente definito sia di assorbente degli IR come pure di nero di carbone di scala nanometrica, ovvero ad un rapporto definito di questi componenti uno rispetto all'altro, è possibile reprimere o per lo meno ridurre in un modo significativo gli effetti di colore indesiderati dovuti alla diffusione senza che vengano compromesse in modo negativo altre proprietà fisiche come la trasmissione e l'offuscamento,.

Il problema della presente invenzione viene risolto per mezzo di una composizione di polimero che contiene

- a) un materiale sintetico termoplastico trasparente, di preferenza policarbonato, copolicarbonato, polistirene, copolimeri dello stirene, poliesteri aromatici come il polietilentereftalato (PET), copolimeri PET-cicloesandimetanolo (PETG), polietilennaftalato (PEN), polibutilentereftalato (PBT), poliolefina ciclica, poli- o copolimetilmetacrilati come polimetilmetacrilato e poliuretano termoplastico, in modo ulteriormente preferenziale policarbonato, copolicarbonato, poliesteri aromatici o polimetilmetacrilato, o miscele dei componenti citati, e in maniera particolarmente preferenziale policarbonato e copolicarbonato,
- b) un assorbente degli IR inorganico del gruppo dei composti del wolframio di tipo
- b1) WyOz (W = wolframio, O = ossigeno; z/y = 2,20 2,99) e/o
- b2) MxWyOz (M = H, He, metallo alcalino, metallo alcalino terroso, metallo del gruppo delle terre rare, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1,000; z/y = 2,2-3,0), dove come M sono preferiti gli elementi H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe e Sn, dove tra questi il Cs è preferito in maniera del tutto particolare. Sono particolarmente preferiti Ba_{0,33}WO₃, Tl_{0,33}WO₃, K_{0,33}WO₃, Rb_{0,33}WO₃, Cs_{0,33}WO₃, Na_{0,33}WO₃, Na_{0,75}WO₃, nonché loro miscele. In una forma di realizzazione particolare della presente invenzione, è preferito in

maniera del tutto particolare l'impiego esclusivo di Cs_{0,33}WO₃ in qualità di assorbente degli IR inorganico. In ugual modo sono preferiti dei rapporti Cs/W di 0,20 e 0,25; e/o

b3) $Zn_wMxWyOz$ (M = almeno un elemento scelto all'interno del gruppo costituito da H, He, metallo alcalino, metallo alcalinoterroso, metallo del gruppo delle terre rare, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0.001-1.000; z/y = 2.2-3.0; w = 0.001-0.015), dove come M sono preferiti gli elementi H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe e Sn, e dove tra di questi il Cs è preferito in maniera del tutto particolare. Inoltre sono particolarmente preferiti $Ba_{0.33}WO_3$, $Tl_{0.33}WO_3$, $K_{0.33}WO_3$, $Rb_{0.33}WO_3$, $Cs_{0.33}WO_3$, $Na_{0.33}WO_3$, $Na_{0.75}WO_3$, drogati con zinco, nonché le loro miscele.

In una forma di realizzazione ulteriore della presente invenzione, è preferito in modo del tutto particolare l'impiego esclusivo di $Zn_wCs_{0,33}WO_3$ (con w = 0,001 – 0,015) in qualità di assorbente inorganico degli IR. In ugual modo sono noti dei composti con rapporti Cs/W da 0,20 a 0,25.

I composti del wolframio di tipo b1), b2) e b)3 citati in quanto precede sono definiti nel quadro della presente invenzione anche wolframati ovvero wolframato inorganico.

II wolframato inorganico che assorbe gli IR viene disperso di preferenza in una matrice organica. Di preferenza i wolframati vengono impiegati in una quantità dello 0,0075 % in peso – 0,0750 % in peso, di preferenza dello 0,0100 % in peso – 0,0500 % in peso e in modo particolarmente preferito dello 0,0125 % in peso – 0,0375 % in peso calcolato come frazione di solidi di wolframato nella composizione totale di polimero. La frazione di solidi di wolframato in questo contesto significa il wolframato come sostanza pura e non una sospensione o qualche altra preparazione che contiene la sostanza pura.

c) contiene almeno un pigmento inorganico di scala nanometrica, di preferenza nero di carbone, in particolare nero di carbone di scala nanometrica;

Il nero di carbone di scala nanometrica viene impiegato nella composizione conforme all'invenzione di preferenza in concentrazioni dello $0,0005\,\%$ in peso $-0,0035\,\%$ in peso, in maniera particolarmente preferenziale dello $0,0009\,\%$ in peso $-0,0030\,\%$ in peso e in modo del tutto particolarmente preferenziale in concentrazioni dallo $0,0010\,\%$ in peso allo $0,0028\,\%$ in peso.

е

d) eventualmente additivi, come stabilizzanti, antiossidanti, agenti di estrazione dallo stampo, agenti di protezione antifiamma. stabilizzanti termici, stabilizzanti nei confronti degli UV, o sbiancanti ottici.

Oggetto della presente invenzione è per di più un procedimento per la produzione delle composizioni conformi all'invenzione nonché il loro uso e prodotti fabbricati a partire da esse.

Materiali sintetici termoplastici trasparenti ai sensi della presente invenzione sono per esempio polimeri di monomeri etilenicamente insaturi e/o policondensati di composti reattivi bifunzionali.

Esempi di polimeri di termoplastici trasparenti sono per esempio policarbonati o copolicarbonati a base di difenoli, poli- o copoliacrilati e poli- o copolimetacrilato come per esempio poli- o copolimetilmetacrilati nonché copolimeri con lo stirene come per esempio il polistirenacrilonitrile (PSAN) trasparente o polimeri a base di etilene e/o propilene nonché poliesteri aromatici come polietilentereftalato (PET) e polibutilentereftalato (PBT), Co-PET, polietilennaftalato (PEN) o copolimero polietilentereftalato-cicloesandimetanolo (PETG), e poliuretani termoplastici trasparenti. Inoltre possono anche venire miscelati polimeri a base di olefine cicliche (per esempio il TOPAS®, un prodotto commerciale della società Ticona), nonché ulteriori policondensati o copolicondensati dell'acido tereftalico.

Sono possibili anche miscele di più polimeri termoplastici trasparenti, nei limiti in cui essi siano miscibili gli uni con gli altri a dare un prodotto trasparente, dove è preferita una miscela costituita da policarbonato con PMMA (in modo ulteriormente preferito con PMMA in una quantità al di sotto del 2 % in peso) o con poliestere.

Policarbonati ai sensi della presente invenzione sono sia omopolicarbonati come pure copolicarbonati; i policarbonati possono in maniera nota essere lineari o ramificati. Policarbonati particolarmente preferiti sono l'omopolicarbonato a base di bisfenolo A, l'omopolicarbonato a base di 1,3-bis-(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano e i copolicarbonati a base di ambedue i monomeri bisfenolo A e 1,1-bis-(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano.

La produzione dei policarbonati viene effettuata in un modo noto a partire da difenoli, derivati di acido carbonico, eventualmente terminatori di catena e ramificanti.

Dettagli relativi alla produzione di policarbonati sono depositati in molti brevetti da circa 40 anni. A scopo esemplificativo è il caso qui di rimandare solo a "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, seconda edizione, 1988, pagine 648-718 e per finire a Dres. U. Grigo, K. Kirchner und P.R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, pagine 117-299.

Per la produzione dei policarbonati, difenoli adatti sono per esempio idrochinone, resorcina, diidrossidifenili, bis-(idrossifenil)-alcani, bis(idrossifenil)-cicloalcani, bis-(idrossifenil)-solfuri, bis-(idrossifenil)-solfoni, bis-(idrossifenil)-solfoni, bis-(idrossifenil)-solfossidi, alfa - alfa '-bis-(idrossifenil)-diisopropilbenzeni, ftalimmidine originate da derivati di isatina o della fenolftaleina, nonché loro composti alchilati sul nucleo e alogenati sul nucleo.

Difenoli preferiti sono 4,4'-diidrossidifenile, 2,2-bis-(4-idrossifenil)-propano, 2,4-bis-(4-idrossifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-idrossifenil)-p-diisopropilbenzene, 2,2-bis-(3-metil-4-idrossifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-solfone, 2,4-bis-(4-idrossifenil)-propano, bis-(4-idrossifenil)-solfone, 2,4-bis-(4-idrossifenil)-solfone, 2,4-bis-(4-idr

bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-p-diisopropilbenzene, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-idrossifenil)-propano e 1,1-bis-(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano.

Difenoli particolarmente preferiti sono 2,2-bis-(4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-idrossifenil)-propano, 1,1-bis-(4-idrossifenil)-cicloesano e 1,1-bis-(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano.

Questi e ulteriori difenoli adatti sono descritti per esempio nelle pubblicazioni brevettuali statunitensi US-A 3 028 635, US-A 2 999 825, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 e US-A 2 999 846, nelle pubblicazioni brevettuali tedesche DE-A 1 570 703, DE-A 2063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956 e DE-A 3 832 396, nella pubblicazione brevettuale francese FR-A 1 561 518, nella monografia "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" nonché nelle pubblicazioni brevettuali giapponesi JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 e JP-A 105550/1986.

Nel caso degli omopolicarbonati viene impiegato un solo difenolo, nel caso dei copolicarbonati vengono impiegati più difenoli.

Derivati dell'acido carbonico adatti sono per esempio fosgene o difenilcarbonato.

Terminatori di catena adatti che possono venire impiegati nella produzione dei policarbonati sono sia monofenoli come pure acidi monocarbossilici. Monofenoli adatti sono il fenolo stesso, alchilfenoli come cresoli, p-tert.-butilfenolo, cumilfenolo, p-n-ottilfenolo, p-iso-ottilfenolo, p-n-nonilfenolo e p-iso-nonilfenolo, alogenofenoli come p-clorofenolo, 2,4-diclorofenolo, p-bromofenolo e 2,4,6-triibromofenolo, 2,4,6-triiodofenolo, p-iodofenolo, nonché loro miscele.

Terminatori di catena preferiti sono fenolo, cumilfenolo e/o p-tert.-butilfenolo.

Acidi monocarbossilici adatti sono inoltre acido benzoico, acidi alchilbenzoici e acidi alogenobenzoici.

Terminatori di catena preferiti sono inoltre i fenoli che sono sostituiti una o più volte con residui alchilici da C1 a C30, lineari o ramificati, di preferenza non sostituiti o sostituiti con tert.-butile.

La quantità di terminatori di catena da impiegarsi ha di preferenza un valore dallo 0,1 al 5% in moli riferito alle moli di difenoli di volta in volta impiegati. L'aggiunta dei terminatori di catena può venire effettuata prima, durante o dopo la fosgenazione.

Ramificanti adatti sono i composti trifunzionali o più che trifunzionali noti dalla chimica dei policarbonati, in particolare quelli con tre o più di tre gruppi OH fenolici.

Ramificanti adatti sono per esempio floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-idrossifenil)-eptene-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-idrossifenil)-eptano, 1,3,5-tri(4-idrossifenil)-benzene, 1,1,1-tri-(4-idrossifenil)-etano, tri-(4-idrossifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-idrossifenil)-cicloesil]-propano, 2,4-bis-(4-idrossifenilisopropil)-fenolo, 2,6-bis-(2-idrossi-5'-metil-benzil)-4-metilfenolo, 2-(4-idrossifenil)-2-(2,4-diidrossifenil)-propano, esteri dell'acido esa-(4(4-idrossifenilisopropil)-

fenil)-ortotereftalico, tetra-(4-idrossifenil)-metano, tetra-(4-(4-idrossifenilisopropil)-fenossi)-metano e 1,4-bis-((4',4"-diidrossitrifenil)-metil)-benzene nonché acido 2,4-diidrossibenzoico, acido trimesico, cloruro di cianurile e 3,3-bis-(3-metil-4-idrossifenil)-2-osso-2,3-diidroindolo.

La quantità di ramificanti da impiegarsi eventualmente ha di preferenza un valore dallo 0,05 % in moli al 2,00 % in moli riferito di nuovo alle moli di difenoli di volta in volta impiegati.

I ramificanti possono venire predisposti con i difenoli e i terminatori di catena nella fase acquosa alcalina, oppure possono venire sciolti in un solvente organico e venire aggiunti prima della fosgenazione. Nel caso del procedimento a transesterificazione, i ramificanti vengono impiegati insieme con i difenoli.

I policarbonati aromatici della presente invenzione hanno dei pesi molecolari medi in peso Mw (determinati mediante cromatografia a permeazione di gel e taratura con standard di policarbonato) compresi tra 5000 e 200.000, di preferenza tra 10.000 e 80.000 e in maniera particolarmente preferenziale tra 15.000 e 40.000 (ciò corrisponde circa a valori compresi tra 12.000 e 330.000, preferenzialmente tra 20.000 e 135.000 e in maniera particolarmente preferenziale tra 28.000 e 69.000 determinati mediante taratura con standard di polistirene).

Le composizioni di polimero conformi all'invenzione possono contenere, oltre agli stabilizzanti conformi all'invenzione, eventualmente ancora ulteriori additivi per polimeri, come per esempio gli additivi descritti nelle pubblicazioni brevettuali EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 o in "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5ª edizione 2000, Hanser Verlag, München) antiossidanti, ausiliari di estrazione dallo stampo, agenti di protezione antifiamma, agenti coloranti, stabilizzanti termici, stabilizzanti nei confronti degli UV o sbiancanti ottici nelle quantità abituali per i rispettivi termoplasti, dove tra gli additivi per polimeri ulteriori normali contenuti eventualmente citati in quanto precede in una forma di realizzazione speciale della presente invenzione sono particolarmente preferiti gli agenti coloranti. Di preferenza, gli ulteriori additivi per polimeri vengono impiegati in quantità dallo 0 % in peso al 5 % in peso, in modo ulteriormente preferenziale dallo 0,1 % in peso all'1 % in peso, valori di volta in volta riferiti alla quantità delle rispettive composizioni complessive di polimero. Sono adatte anche miscele di più additivi.

Il diametro delle particelle dei wolframati conformi all'invenzione è di preferenza minore di 200 nm, in modo particolarmente preferenziale minore di 100 nm, dove i diametri delle particelle di preferenza sono maggiori di 5 nm, e in modo ulteriormente preferito sono maggiori di 10 nm e in modo particolarmente preferito sono maggiori di 15 nm. Le particelle sono trasparenti nel campo visibile dello spettro, dove trasparente significa che l'assorbimento di questi assorbenti degli IR nel campo visibile della luce, in confronto con l'assorbimento nel campo IR, è più scarso e che l'assorbente degli IR non porta ad un offuscamento notevolmente aumentato o ad una riduzione notevolmente aumentata della trasmissione (nel campo visibile della luce) della composizione o del rispettivo prodotto finito.

I wolframati possono presentare uan struttura amorfa, oppure una struttura di bronzo di wolframio cubica, tetragonale o esagonale, dove M di preferenza sta per H, Cs, Rb, K, Tl, Ba, In, Li, Ca, Sr, Fe e Sn.

Per la produzione di materiali di questo tipo, per esempio triossido di wolframio, biossido di wolframio, un idrato di un ossido di wolframio, esacloruro di wolframio, wolframato di ammonio o acido wolframico e eventualmente ulteriori sali che contengono l'elemento M, come per esempio il carbonato di cesio, vengono miscelati in determinati rapporti stechiometrici in modo tale che vengano riprodotti i rapporti in moli dei singoli componenti per mezzo della formula MxWyOz. Questa miscela viene in seguito trattata a temperature comprese tra 100°C e 850°C in un'atmosfera riducente, per esempio in un'atmosfera di argon e idrogeno, e per finire la polvere ottenuta viene sottoposta ad un trattamento termico a temperature comprese tra 550°C e 1200°C sotto atmosfera di gas inerte.

Per la produzione delle nanoparticelle inorganiche di assorbenti degli IR conformi all'invenzione, l'assorbente degli IR può venire miscelato con i disperdenti descritti più avanti e con ulteriori solventi organici, come per esempio toluene, benzene o simili idrocarburi aromatici, e venire macinato in adatti mulini, come per esempio in mulini a sfere, con l'aggiunta di ossido di zirconio (per esempio con un diametro di 0,3 mm) al fine di produrre la distribuzione desiderata di dimensioni delle particelle. Le nanoparticelle vengono ottenute nella forma di una dispersione. Dopo la macinazione, si possono eventualmente aggiungere degli ulteriori disperdenti. Il solvente viene allontanato a temperature elevate e sotto pressione ridotta.

La dimensione (diametro) delle particelle può venire determinata con l'aiuto della spettroscopia elettronica in trasmissione (TEM). Misure di questo tipo su nanoparticelle di assorbenti degli IR sono descritte per esempio in Adachi et al., J. Am. Ceram. Soc. 2008, 91, 2897-2902.

La produzione dei wolframati conformi all'invenzione è descritta in un modo più preciso per esempio nel brevetto europeo EP 1 801 815 ed essi possono venire ottenuti in commercio presso la società Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Giappone) sotto la denominazione YMDS 874.

Per l'impiego in materiali termoplastici trasparenti le particelle ottenute in questo modo vengono disperse in una matrice organica, per esempio in un acrilato, ed eventualmente vengono macinate come descritto più su in un mulino con l'impiego di adatte sostanze ausiliarie come per esempio biossido di zirconio ed eventualmente con l'uso di solventi organici come per esempio toluene, benzene o simili idrocarburi.

Disperdenti a base di polimeri adatti sono soprattutto disperdenti che presentano una trasmissione della luce alta, come per esempio poliacrilati, poliuretani, polieteri, poliesteri o poliesteruretani o polimeri derivati da questi.

In qualità di disperdenti sono preferiti poliacrilati, polieteri e polimeri basati su poliesteri, dove come disperdenti stabili alle alte temperature sono particolarmente preferiti i poliacrilati come

per esempio polimetilmetacrilato e poliesteri. Si possono impiegare anche miscele di questi polimeri oppure anche copolimeri a base di acrilato. Ausiliari di dispersione di questo tipo e metodi per la produzione di dispersioni di wolframato sono descritti per esempio nella pubblicazione brevettuale giapponese JP 2008214596 nonché in Adachi et al. J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90 4059- 4061.

Disperdenti adatti per la presente invenzione sono ottenibili in commercio. In particolare sono adatti disperdenti a base di poliacrilato. Disperdenti adatti di questo tipo sono ottenibili per esempio sotto la denominazione commerciale EFKA®, per esempio EFKA® 4500 e EFKA® 4530 presso la Ciba Specialty Chemicals. Disperdenti contenenti poliesteri sono parimenti adatti. Essi sono ottenibili per esempio sotto la denominazione commerciale di Solsperse®, per esempio Solsperse® 22000, 24000SC, 26000, 27000 dalla Avecia. In aggiunta sono noti disperdenti contenenti polieteri, per esempio sotto le denominazioni commerciali di Disparlon® DA234 e DA325 della società Kusumoto Chemicals. Anche sistemi a base di poliuretano sono adatti. Sistemi a base di poliuretano sono ottenibili sotto le denominazioni commerciali EFKA® 4046, EFKA® 4047 dalla Ciba Specialty Chemicals. Texaphor® P60 e P63 sono corrispondenti nomi commerciali della Cognis.

La quantità di assorbente degli IR nel disperdente ha un valore dallo 0,2 % in peso all'80,0 % in peso, di preferenza dall'1,0 % in peso al 40,0 % in peso, in modo ulteriormente preferito dal 5 % in peso al 35 % in peso e in modo massimamente preferito dal 10 % in peso al 30 % in peso riferito alla dispersione impiegata conformemente all'invenzione dell'assorbente degli IR inorganico. Nella composizione complessiva della formulazione di assorbente degli IR pronta per l'uso, oltre alla sostanza pura di assorbente degli IR e al disperdente possono essere contenuti ancora ulteriori ausiliari come per esempio biossido di zirconio nonché residui di solvente, come per esempio toluene, benzene o simili idrocarburi aromatici.

Il wolframato inorganico che assorbe gli IR viene disperso di preferenza in una matrice organica. Di preferenza i wolframati vengono impiegati in una quantità dello 0,0075 % in peso – 0,0750 % in peso, di preferenza dello 0,0100 % in peso – 0,0500 % in peso e in modo particolarmente preferito dello 0,0125 % in peso – 0,0375 % in peso calcolato come frazione di solidi di wolframato nella composizione totale di polimero. La frazione di solidi di wolframato in questo contesto significa il wolframato come sostanza pura e non una sospensione o qualche altra preparazione che contiene la sostanza pura.

In una forma di realizzazione ulteriore, oltre ai wolframati conformi all'invenzione si possono usare eventualmente in aggiunta, in qualità di assorbenti degli IR, ulteriori assorbenti degli IR, dove la loro frazione per ciò che si riferisce alla quantità e/o alle prestazioni in una tale miscela è però di volta in volta al di sotto di quella dei wolframati descritti in quanto precede. Nel caso di miscele sono preferite a questo riguardo composizioni che contengono da due a cinque inclusi e in modo particolarmente preferenziale due o tre assorbenti degli IR diversi. In una forma di

realizzazione particolare della presente invenzione, la composizione di polimero conforme all'invenzione non contiene assorbenti degli IR inorganici di alcun genere del tipo dei boruri metallici, come per esempio lo esaboruro di lantanio LaB₈.

Materiali organici assorbenti gli infrarossi aggiuntivi adatti sono descritti in base alle classi di sostanza per esempio in M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, New York, 1990. Sono particolarmente adatti assorbenti degli infrarossi delle classi delle ftalocianine, delle naftalocianine, dei complessi metallici, dei coloranti azoici, degli antrachinoni, dei derivati di acido quadratico, dei coloranti di immonio, dei perileni, dei quaterileni nonché dei polimetini. Tra questi sono adatti in modo del tutto particolare ftalocianine e naftalocianine.

A motivo della desiderata solubilità in termoplasti, sono da preferire ftalocianine e naftalocianine con gruppi laterali esigenti da un punto di vista sterico, come per esempio gruppi fenile, fenossile, alchilfenile, alchilfenossile, tert-butile, (-S-fenile), -NH-arile, -NH-alchile e gruppi simili. In più si possono aggiungere composti come ossido di indio che è drogato con dal 2 al 30% in atomi, di preferenza con dal 4 al 12% in atomi, di stagno (ITO) o con dal 10 al 70% in atomi di fluoro.

E' particolarmente preferita la combinazione con ossido di stagno in qualità di ulteriore assorbente degli IR che è drogato con dal 2 al 60% in atomi di antimonio (ATO) o con dal 10 al 70% in atomi di fluoro.

Inoltre è particolarmente adatto l'ossido di zinco che è drogato con dall'1 al 30% in atomi, di preferenza con dal 2 al 10% in atomi, di alluminio o con dal 2 al 30% in atomi di indio o con al 2 al 30% in atomi di gallio.

Miscele degli assorbenti degli infrarossi citati qui sopra sono particolarmente adatte per il fatto che il tecnico del ramo per mezzo di una scelta mirata può ottenere un'ottimizzazione dell'assorbimento nel campo del vicino infrarosso, per esempio mediante l'uso di assorbenti con diversi massimi di assorbimento.

La composizione di polimero contiene almeno un pigmento inorganico, di preferenza il nero di carbone. Il nero di carbone è presente di preferenza in forma finemente dispersa nella matrice di polimero organica e di preferenza è di scala nanometrica. Neri di carbone adatti presentano una dimensione media delle particelle di preferenza inferiore a 100 nanometri (nm), in modo ulteriormente preferito minore di 75 nm, in modo ancora più fortemente preferito minore di 50 nm e in modo particolarmente preferito minore di 40 nm, dove la dimensione media delle particelle è di preferenza maggiore di 0,5 nm, in modo ulteriormente preferito maggiore di 1 nm e in maniera particolarmente preferenziale è maggiore di 5 nm.

Neri di carbone adatti ai sensi della presente invenzione si distinguono dai cosiddetti neri di carbone conduttivi (fuliggini conduttive) per il fatto che essi presentano solo una scarsa conduttività elettrica o una conduttività elettrica nulla. I neri di carbone conduttivi in confronto con i neri di carbone qui usati presentano delle morfologie e sovrastrutture determinate allo

scopo di arrivare ad una conduttività elevata. Al contrario, i neri di carbone di scala nanometrica qui utilizzati possono venire dispersi molto bene in termoplasti, di modo che a malapena si presentano delle regioni coerenti di nero di carbone dalle quali potrebbe risultare una corrispondente conduttività. Neri di carbone ottenibili in commercio e adatti ai sensi della presente invenzione sono ottenibili sotto un gran numero di denominazioni commerciali e di forme, come pellet (pastiglie) o polveri. Così neri di carbone adatti si trovano sotto le denominazioni commerciali BLACK PEARLS®, come pellet lavorati ad umido sotto le denominazioni ELFTEX®, REGAL® e CSX®, e in una forma di presentazione flocculare sotto le denominazioni MONARCH®, ELFTEX®, REGAL® e MOGUL® - tutti ottenibili dalla Cabot Corporation.

In una forma di realizzazione particolarmente preferita, i tipi di nero di carbone presentano dimensioni delle particelle di 10 – 30 nm e hanno una superficie preferenzialmente di 35 - 138 m² per g (m²/g). Il nero di carbone può essere trattato o non trattato – così il nero di carbone può essere trattato con determinati gas, con silice o con sostanze organiche, come per esempio butillitio. Per mezzo di un trattamento di questo tipo è possibile ottenere una modificazione o funzionalizzazione della superficie. Questo può promuovere la compatibilità con la matrice corrispondentemente impiegata. In particolare sono preferiti neri di carbone che vengono commercializzati sotto il marchio di fabbrica BLACK PEARLS® (CAS-Nr. 1333-86-4).

Il nero di carbone di scala nanometrica viene impiegato nella composizione conforme all'invenzione preferenzialmente a concentrazioni dello 0,0005 % in peso – 0,0035 % in peso, in maniera particolarmente preferenziale dello 0,0009 % in peso – 0,0030 % in peso e in maniera del tutto particolarmente preferenziale a concentrazioni dello 0,0010 % in peso - 0,0028 % in peso.

In una forma preferenziale di esecuzione, il rapporto di assorbente degli IR su nero di carbone ha un valore da 250 : 1 a 2 : 1, di preferenza da 125 : 1 a 4 : 1, in modo ulteriormente preferenziale da 25 : 1 a 4 : 1, e in maniera particolarmente preferenziale da 15 : 1 a 7:1.

Le concentrazioni indicate in quanto precede per i neri di carbone e gli assorbenti degli IR trovano preferenzialmente applicazione per parti finite aventi degli spessori di 2 mm – 8 mm, preferenzialmente di 3,5 – 7,0 mm e in maniera particolarmente preferenziale di 4 mm – 6 mm. Nel caso di uno spessore più basso o più elevato, le concentrazioni devono venire adattate in maniera corrispondente verso l'alto e rispettivamente verso il basso allo scopo di evitare per esempio un offuscamento troppo intenso o un effetto troppo scarso.

In una forma di realizzazione particolare nella quale è per esempio necessaria un'elevata rigidità allo svergolamento – per esempio nel caso di velivoli o veicoli su rotaia – possono essere necessari degli spessori di 8-20 mm. Le concentrazioni degli assorbenti degli IR e del pigmento di scala nanometrica inorganico in questo caso devono venire adattate in modo corrispondente, il che vuol dire che la concentrazione si abbassa con il crescere dello spessore

dello strato.

In una forma di realizzazione particolare, la composizione di polimero contiene speciali fosfine per la stabilizzazione del wolframati.

Composti della fosfina ai sensi della presente invenzione sono tutti i derivati organici del fosfuro di idrogeno (fosfina) e suoi sali. Per ciò che si riferisce alla scelta delle fosfine, non vi è alcuna limitazione, dove i composti fosfinici di preferenza sono scelti all'interno del gruppo che comprende fosfine alifatiche, fosfine aromatiche e fosfine alifatico-aromatiche.

I composti fosfinici possono essere fosfine primarie, secondarie e terziarie. Di preferenza si impiegano le fosfine terziarie, dove sono particolarmente preferite le fosfine aromatiche e le fosfine terziarie aromatiche sono preferite in maniera del tutto particolare.

In una forma di realizzazione preferita della invenzione, vengono impiegate trifenilfosfina (TPP), trialchilfenilfosfina, bisdifenilfosfino-etano o una trinaftilfosfina, tra le quali la trifenilfosfina (TPP) è preferita in maniera del tutto particolare, oppure si impiegano miscele di queste fosfine.

Fondamentalmente si possono impiegare miscele di diverse fosfine.

In una forma di realizzazione speciale della presente invenzione, i composti fosfinici conformi all'invenzione vengono impiegati insieme con un fosfito o con un antiossidante fenolico o con una miscela dei due composti citati per ultimi.

In una forma di realizzazione particolare ulteriore, l'assorbente degli IR conforme all'invenzione prima di venire incorporato nella matrice di polimero termoplastica viene miscelato con lo stabilizzatore fosfinico conforme all'invenzione o con una miscela che contiene un composto della fosfina conforme all'invenzione insieme con un fosfito o con un antiossidante fenolico o con una miscela dei due composti citati per ultimi.

La produzione e le proprietà di composti fosfinici sono note al tecnico del ramo e sono descritte per esempio nella pubblicazione brevettuale europea EP-A 0 718 354 e in "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4a edizione, vol. 18, pagg. 378-398 e in Kirk-Othmer, 3a edizione, vol. 17, pagg. 527-534.

Per ciò che si riferisce alla quantità dei composti fosfinici contenuti nella composizione di polimero, non vi è alcuna limitazione. Di preferenza le fosfine vengono impiegate in una quantità dallo 0,0001 % in peso al 10,0000 % in peso, in modo particolarmente preferenziale dallo 0,01 % in peso allo 0,20 % in peso, riferito alla massa della composizione complessiva di polimero. In una forma di realizzazione particolare della presente invenzione, le fosfine vengono impiegate in una quantità dallo 0,05 % in peso allo 0,15 % in peso riferito alla massa della composizione totale di polimero. Per ciò che si riferisce alla quantità di impiego del composto della fosfina vi è da tener conto del fatto che in determinate condizioni di lavorazione, in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, la sostanza viene ossidata. La frazione ossidata non è più disponibile per la stabilizzazione degli assorbenti inorganici degli IR a base di wolframato. Per questo motivo, si devono tenere in considerazione il numero degli stadi di

lavorazione e le rispettive condizioni di processo. Di preferenza, la quantità di composto fosfinico non ossidato nel prodotto finito è maggiore di 100 ppm, in modo ulteriormente preferenziale è maggiore di 200 ppm.

Al fine di stabilizzare la matrice termoplastica, si possono impiegare ulteriori stabilizzatori a base di fosforo, nei limiti in cui questi non abbiano un influsso negativo sull'effetto della stabilizzazione descritta in quanto precede.

Mentre le fosfine stabilizzano evidentemente i wolframati, si è visto con sorpresa che fosfati, acido fosforico, derivati dell'acido fosforico o corrispondenti stabilizzatori che contengono questi composti o che possono formare questi composti portano ad una più rapida decomposizione all'invenzione e di conseguenza ad un abbattimento dell'assorbimento degli IR.

Stabilizzatori aggiuntivi adatti sono fosfiti o antiossidanti fenolici o loro miscele, che si possono impiegare senza effetti negativi sulla stabilità degli assorbenti degli IR in combinazione con le fosfine descritte in quanto precede. Prodotti adatti che si possono ottenere in commercio sono per esempio Irgafos® 168 (tris(2,4-di-tert-butil-fenil)-fosfito) e Irganox 1076® (2,6-di-tert-butil-4-(ottadecanossicarboniletil)fenolo), di volta in volta singolarmente o in combinazione.

In una forma preferenziale di esecuzione, la composizione di polimero conforme all'invenzione contiene per di più un assorbente degli ultravioletti. Assorbenti degli ultravioletti adatti per l'impiego nella composizione di polimero conforme all'invenzione sono composti che hanno una trasmissione quanto più possibile scarsa al di sotto di 400 nm e una trasmissione quanto più possibile alta al di sopra di 400 nm. Composti di questo tipo e la loro produzione sono noti dalla letteratura e sono descritti per esempio nelle pubblicazioni brevettuali EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102 e EP-A 0 500 496. Per un impiego nella composizione conforme all'invenzione, assorbenti degli ultravioletti particolarmente adatti sono benzotriazoli, triazine, benzofenoni e/o cianoacrilati arilati.

Assorbenti degli ultravioletti particolarmente adatti sono idrossi-benzotriazoli, come 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbenzil)-2'-idrossi-fenil)-benzotriazolo (Tinuvin® 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-idrossi-5'-(tert.-ottil)-fenil)-benzotriazolo (Tinuvin® 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-idrossi-3'-(2-butil)-5'-(tert.butil)-fenil)-benzotriazolo (Tinuvin® 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-idrossi-5-tert.-ottil)metano, (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(esilossi)-fenolo (Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), nonché i benzofenoni 2,4-diidrossibenzofenone (Chimasorb® 22 . Ciba Spezialitätenchemie. Basel) e 2-idrossi-4-(ottilossi)benzofenone (Chimassorb[®] 81, Ciba, Basel), 2-Propenoic acid, 2-cyano-3,3-diphenyl-, 2,2bis[[(2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl)oxy]-methyl]-1,3-propanediyl ester (9CI) (Uvinul® 3030, 2-[2-hydroxy-4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl-4,6-di(4-**BASF** AG Ludwigshafen), phenyl)phenyl-1,3,5-triazine (CGX UVA 006, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) o Tetra-ethyl-2,2'-(1,4-phenylene-dimethylidene)-bismalonate (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

Possono anche venire impiegate miscele di questi assorbenti degli ultravioletti.

contengono questi composti o che li possono formare.

Per ciò che si riferisce alla quantità del materiale assorbente gli ultravioletti contenuto nella composizione, non vi è alcuna particolare limitazione nei limiti in cui sia garantito il desiderato assorbimento della radiazione UV nonché una sufficiente trasparenza del corpo sagomato prodotto a partire dalla composizione. Conformemente ad una forma di realizzazione speciale della presente invenzione, la composizione contiene i materiali assorbenti gli ultravioletti in una quantità dello 0,05 % in peso - 20,00 % in peso, in particolare dello 0,07 % in peso - 10,00 % in peso e in modo del tutto particolarmente preferenziale dello 0,10 % in peso - 1,00 % in peso. In una forma di realizzazione particolare della presente invenzione, la composizione di polimero

Le composizioni conformi all'invenzione contengono di preferenza, oltre all'assorbente inorganico degli IR e al pigmento inorganico di scala nanometrica, ulteriori agenti coloranti per la regolazione del colore (in tramissione).

è esente da fosfati, acido fosforico, derivati di acido fosforico o corrispondenti stabilizzatori che

Come ulteriori coloranti o pigmenti aggiuntivi si possono impiegare per esempio pigmenti organici o inorganici o coloranti organici o simili. In qualità di pigmenti inorganici si possono impiegare per esempio pigmenti contenenti zolfo come rosso di cadmio e giallo di cadmio, pigmenti basati sul cianuro di ferro come il blu di prussia, pigmenti a base di ossidi come il biossido di titanio, l'ossido di zinco, l'ossido di ferro rosso, l'ossido di ferro nero, l'ossido di cromo, il giallo di titanio, il marrone a base di zinco – ferro, il verde a base di titanio – cobalto, il blu di cobalto, il nero a base di rame – cromo e il nero a base di rame – ferro o pigmenti a base di cromo come il giallo di cromo. Pigmenti o coloranti organici preferiti sono per esempio coloranti derivati dalla ftalocianina, come la cuproftalocianina blu e la cuproftalocianina verde, coloranti e pigmenti policiclici condensati come quelli a base azoica (per esempio giallo azo di nichel), coloranti di tipo solfoindaco, coloranti a base di perinone, a base di perileni, derivati dal chinacridone, a base di diossazina, a base di isoindolinone e derivati del chinoftalone, a base di antrachinoni, sistemi eterociclici e così via. Di questi sono preferiti i derivati di cianina, i derivati di chinolina, i derivati di antrachinone e i derivati di ftalocianina. Esempi concreti di prodotti commerciali sarebbero per esempio MACROLEX Blau RR ®, MACROLEX Violett 3R®, MACROLEX Violett B® (Lanxess AG, Germania), Sumiplast Violett RR, Sumiplast Violett B, Sumiplast Blau OR, (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Diaresin Violett D, Diaresin Blau G, Diaresin Blau N (Mitsubishi Chemical Corporation), Heliogen Blau o Heliogen Grün (BASF AG, Germania).

Questi coloranti possono venire impiegati in quantità dello 0.00001 % in peso – 1,00000 % in peso, di preferenza dello 0.00010 % in peso - 0.10000 % in peso e in maniera particolarmente preferenziale dello 0.00050 % in peso - 0.05000 % in peso.

I termoplasti della composizione conforme all'invenzione possono inoltre contenere dei normali

agenti di estrazione dallo stampo. Agenti di estrazione dallo stampo particolarmente adatti sono per esempio lo stearato di pentaeritritile (PETS) o il monostearato di glicerina (GMS).

Metodi per la produzione delle composizioni di polimero conformi all'invenzione sono noti al tecnico del ramo.

La produzione delle composizioni di polimero conformi all'invenzione che contengono un materiale sintetico termoplastico e un assorbente degli IR inorganico del gruppo dei composti del wolframio, un composto fosfinico e eventualmente ulteriori additivi normali per polimeri viene effettuata con procedimenti correnti di incorporazione mediante confluenza, miscelazione e omogeneizzazione dei singoli componenti, dove in particolare l'omogeneizzazione si effettua di preferenza nello stato di fusione sotto l'azione di forze di taglio. Eventualmente la confluenza e la miscelazione vengono effettuate prima dell'omogeneizzazione nello stato di fusione con l'uso di premiscele di polveri.

Si possono anche usare delle premiscele che sono state prodotte a partire da soluzioni dei componenti della miscela in adatti solventi, dove eventualmente si effettua l'omogeneizzazione in soluzione e il solvente in seguito viene allontanato.

In particolare a questo riguardo gli assorbenti degli IR, i composti fosfinici, i materiali assorbenti gli ultravioletti e altri additivi della composizione conforme all'invenzione possono venire introdotti per mezzo di procedimenti noti o in forma di masterbatch.

L'uso di masterbatch è preferito in particolare per l'introduzione dell'assorbente degli IR, dove in particolare si usano dei masterbatch a base di policarbonato in cui gli assorbenti degli IR sono stati introdotti in forma di una formulazione di assorbenti degli IR pronta per l'uso che contiene disperdenti, di preferenza disperdenti a base di poliacrilato, polietere o poliestere, tra questi di preferenza disperdenti stabili alle alte temperature, come un poliacrilato (omo- o copolimero), come per esempio polimetilmetacrilato, e/o poliesteri o loro miscele, e contenenti inoltre sostanze ausiliarie come per esempio biossido di zirconio e eventualmente residui di solvente come per esempio toluene, benzene o idrocarburi aromatici simili. Mediante l'uso di questi masterbatch in combinazione con le corrispondenti formulazioni di assorbenti degli IR si impedisce in un modo efficace che l'assorbente degli IR si agglomeri nella composizione di polimero.

In questo contesto, la composizione può venire fatta confluire in dispositivi abituali come estrusori a coclea (per esempio estrusori a due viti, ZSK), impastatori, mulini Brabender o mulini Banbury, miscelata, omogeneizzata e in seguito estrusa. Dopo l'estrusione, l'estruso può venire raffreddato e sminuzzato. Si possono anche premiscelare singoli componenti e aggiungere poi i restanti materiali di partenza singolarmente e/o parimenti in forma miscelata.

In una forma di realizzazione particolare, l'assorbente degli IR conforme all'invenzione prima di essere incorporato nella matrice di polimero termoplastico ed eventualmente di essere miscelato con lo stabilizzatore fosfinico conforme all'invenzione o con una miscela che contiene

un composto della fosfina conforme all'invenzione insieme con un fosfito e/o un antiossidante fenolico o una miscela dei due composti citati da ultimi viene miscelato a dare un masterbatch, dove la miscelazione si effettua di preferenza nello stato di fusione sotto l'influenza di forze di taglio (per esempio in un impastatore o in un estrusore a doppia vite). Questo procedimento offre il vantaggio che l'assorbente degli IR viene già protetto anche durante il compounding (miscelazione e impastamento) e si evita un danneggiamento dello stesso. Per la produzione dei masterbatch, si sceglie come matrice di polimero di preferenza il materiale sintetico termoplastico che rappresenta anche il componente principale della composizione complessiva di polimero finale.

Il masterbatch prodotto in questo modo contiene:

- a. lo 85,00 % in peso 98,90 % in peso, di preferenza il 93,00 % in peso 98,90 % in peso di un materiale sintetico termoplastico trasparente;
- b. lo 0,10 % in peso 2,00 % in peso di wolframato in qualità di assorbente inorganico degli IR, di preferenza Cs0,33WO3 o wolframato drogato con zinco; e
- c. lo 1,00 % in peso 4,80 % in peso di disperdente;
- d. eventualmente lo 0,00 % in peso 0,20 % in peso, di preferenza lo 0,01 % in peso 0,10 % in peso, di almeno uno stabilizzante scelto all'interno del gruppo che comprende fosfine, fosfiti e antiossidanti fenolici, nonché miscele di questi stabilizzatori:
- e. eventualmente lo 0,001 % in peso 0,200 % in peso di pigmento inorganico di scala nanometrica, di preferenza nero di carbone,
- f. eventualmente lo 0,00 8,00 % in peso di almeno un ulteriore additivo e/o ausiliario, come per esempio biossido di zirconio;

dove il totale dei componenti da a ad f si somma a dare il 100 % in peso.

In una forma preferenziale di esecuzione, l'assorbente degli IR inorganico è presente in una matrice di acrilato. In una forma preferenziale di esecuzione ulteriore, il materiale sintetico termoplastico trasparente è un policarbonato. Una forma preferenziale di esecuzione ulteriore prevede la trifenilfosfina (TPP) in qualità di stabilizzatore.

Le composizioni di polimero conformi all'invenzione possono venire lavorate a dare degli oggetti o dei corpi sagomati mediante il fatto che per esempio le composizioni di polimero per prima cosa vengono estruse come descritto a dare un granulato e questo granulato viene lavorato in modo noto per mezzo di procedimenti adatti a dare diversi prodotti o corpi sagomati.

Le composizioni conformi all'invenzione in questo contesto possono venire convertite per esempio mediante pressatura a caldo, filatura, soffiatura, imbutitura profonda, estrusione o stampaggio a iniezione in prodotti o corpi sagomati, oggetti sagomati come parti di giocattolo, fibre, fogli, nastrini, lastre come lastre massicce, lastre nervate, lastre a nervatura doppia o lastre ondulate, vasi, tubi o altri profilati. E' interessante anche l'uso di sistemi a strati multipli. L'applicazione può venire effettuata contemporaneamente con la foggiatura o subito dopo la

foggiatura del corpo di base, per esempio per coestrusione o per stampaggio a iniezione a componenti multipli. L'applicazione la si può però anche effettuare sul corpo di base definitivamente formato, per esempio per laminazione con un film o per rivestimento con una soluzione.

Lastre costituite da strato di base e eventuale strato di copertura o eventuali strati di copertura vengono però prodotte di preferenza per estrusione o coestrusione.

Per l'estrusione la composizione di polimero eventualmente pretrattata per esempio per mezzo di essiccazione viene alimentata all'estrusore e viene fusa nel sistema di plastificazione dell'estrusore. La massa fusa di materiale sintetico viene poi premuta attraverso un ugello a fessura larga o attraverso un ugello per lastra nervata e in questo modo viene foggiata, viene portata nella forma definitiva desiderata nella fessura tra i cilindri di una calandra di lisciatura e la sua forma viene fissata per raffreddamento alternato su rulli di lisciatura e sotto l'aria ambiente. Vengono impostate le temperature che occorrono per l'estrusione della composizione di polimero, dove di solito si possono seguire le indicazioni del produttore. Se le composizioni di polimero contengono per esempio dei policarbonati con una viscosità alta nello stato di fusione, allora questi vengono di solito lavorati a temperature della massa fusa da 260°C a 350°C, e in modo corrispondente vengono impostate le temperature dei cilindri sul cilindro di plastificazione nonché le temperature degli ugelli.

Mediante l'impiego di uno o più estrusori laterali e di un ugello a canali multipli o eventualmente di idonei adattatori per massa fusa a monte di un ugello a fessura larga si possono posare una sopra l'altra masse fuse termoplastiche di diversa composizione e si possono in questo modo produrre delle lastre o dei fogli a strati multipli (per la coestrusione si vedano per esempio le pubblicazioni brevettuali europee EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 e EP-A 0 716 919, per dettagli relativi al procedimento ad adattatore e al procedimento ad ugello si vedano Johannaber/Ast: "Kunststoff- Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 e in Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990).

Prodotti o corpi sagomati preferiti conformemente all'invenzione sono lastre, fogli, vetrate, per esempio finestrini di automobili, finestrini di veicoli su rotaia e di velivoli, tettucci solari per auto, coperture di tetto o vetrature di edifici che contengono le composizioni conformi all'invenzione. A questo riguardo oltre a lastre massicce si possono usare anche lastre a doppia nervatura o lastre a nervatura multipla. Come ulteriori componenti dei prodotti conformi all'invenzione oltre alle composizioni conformi all'invenzione possono essere contenute per esempio nei prodotti conformi all'invenzione ulteriori parti di materiale. Per esempio, le vetrate possono presentare dei materiali di guarnizione al bordo delle vetrate. Le coperture di tetto possono per esempio presentare componenti di metallo come viti, punte di metallo o simili che possono servire per il fissaggio o per la guida (nel caso di tetti pieghevoli o di tetti scorrevoli) degli elementi di

copertura del tetto. Per di più ulteriori materiali possono venire uniti con le composizioni conformi all'invenzione, per esempio nello stampaggio a iniezione a due componenti. Così la corrispondente parte costruttiva con proprietà di assorbimento degli IR può venire provvista di un bordo che serve per esempio per l'incollaggio.

Gli articoli ottenuti a partire dalla composizione della presente invenzione hanno dei valori di offuscamento minori del 3%, di preferenza minori del 2,5%, in modo ulteriormente preferito minore del 2,0%, e in modo particolarmente preferenziale inferiori all'1,5%, una trasmissione di almeno il 10% e un valore di T_{DS} di preferenza <70 % (T_{DS}: Direct Solar Transmittance; i valori valgono per lastre ottiche di campioni di colore da 4 mm. Il calcolo della trasmissione totale TDS viene condotto in generale secondo la norma ISO 13837, computational convention "A").

In una forma di realizzazione particolare, gli articoli formati a partire dalla composizione della presente invenzione vengono rivestiti. Questo rivestimento serve per la protezione del materiale termoplastico nei confronti delle influenze generali degli agenti atmosferici (come per esempio il danneggiamento da parte della luce solare) nonché nei confronti di un danneggiamento meccanico della superficie (per esempio graffi) e aumenta di conseguenza la resistenza degli articoli rifiniti in modo corrispondente.

E' noto che il policarbonato può venire protetto nei confronti della radiazione UV per mezzo di vari rivestimenti. Di solito questi rivestimenti contengono materiali assorbenti gli UV. Questi strati aumentano in ugual modo la resistenza al graffio del corrispondente articolo. Gli articoli della presente invenzione possono portare dei sistemi a strato singolo o a strati multipli. Essi possono essere rivestiti su un solo lato o su tutti e due i lati. In una forma preferenziale di esecuzione, l'articolo contiene una vernice resistente ai graffi che contiene un materiale assorbente gli UV. In una forma di realizzazione particolare, il prodotto a strati multipli contiene almeno uno strato che contiene la composizione conforme all'invenzione, almeno uno strato di protezione contro gli UV e eventualmente un rivestimento resistente ai graffi.

In materiali per vetrate, l'articolo porta almeno un rivestimento resistente ai graffi ovvero antiriflesso su almeno un lato.

La produzione del rivestimento, per esempio di un rivestimento antiriflesso, può venire effettuata attraverso vari metodi. Per esempio si può effettuare un rivestimento tramite vari metodi di applicazione da fase di vapore, per esempio tramite procedimenti a fascio di elettroni, riscaldamento a resistenza nonché tramite deposizione a plasma o diversi metodi di spruzzatura catodica come la spruzzatura ad alta frequenza, la spruzzatura a magnetron, la spruzzatura a fascio di ioni e così via, la placcatura ionica mediante metodi in DC, RF, HCD, placcatura ionica reattiva e così via o deposizione da fase gassosa chimica. In aggiunta un rivestimento antiriflesso può anche venire applicato da soluzione. Così attraverso una dispersione di un ossido metallico con un alto indice di rifrazione, come ZrO₂, TiO₂ Sb₂O₅ o WO₃, in una vernice a base di silicone si può produrre una corrispondente soluzione di

rivestimento che è adatta per il rivestimento di articoli in materia plastica e che può venire indurita per via termica o con il sostegno degli UV.

Sono noti diversi metodi per formare un rivestimento resistente ai graffi su articoli in materiale sintetico. Per esempio, si possono usare vernici a base epossidica, di acrilico, di polisilossano, di gel di silice colloidale o a base inorganico/organica (sistemi ibridi). Questi sistemi possono venire applicati per esempio attraverso procedimenti per immersione, rivestimento centrifugo (spincoating), metodi a spruzzo o rivestimento a flusso. Il completo indurimento può essere realizzato per via termica o per mezzo di una radiazione UV. Si possono usare sistemi a strato singolo o a strati multipli. Il rivestimento resistente ai graffi può per esempio venire applicato direttamente o dopo una preventiva preparazione della superficie del substrato con una mano di fondo (primer). In aggiunta un rivestimento resistente ai graffi può venire applicato attraverso procedimenti di polimerizzazione con il supporto di plasma, per esempio attraverso un plasma di SiO₂. Rivestimenti antiappannamento o antiriflesso possono parimenti venire prodotti per mezzo di metodi a plasma. Inoltre è possibile applicare attraverso determinati procedimenti di stampaggio a iniezione, come per esempio la spruzzatura sul rovescio di fogli trattati in superficie, un rivestimento resistente ai graffi sui corpi sagomati che ne risultano. Nello strato resistente ai graffi possono essere presenti diversi additivi, come per esempio materiali assorbenti gli UV derivati per esempio da triazoli o da triazine. Inoltre possono essere contenuti assorbenti degli IR di natura organica o inorganica. Questi additivi possono essere contenuti nella vernice resistente ai graffi stessa oppure nello strato della mano di fondo. Lo spessore dello strato resistente ai graffi ha un valore di 1 – 20 µm, di preferenza di 2 – 15 µm. Al di sotto di 1 μm, la stabilità dello strato resistente ai graffi non è sufficiente. Al di sopra di 20 μm, si presentano piuttosto spesso delle screpolature nella vernice. Il materiale di base conforme all'invenzione che viene descritto nella presente invenzione viene provvisto di preferenza, dopo la finitura dell'articolo stampato a iniezione, di uno strato resistente ai graffi e/o antiriflesso come descritto in quanto precede per il fatto che il campo di impiego preferito si trova nel settore delle vetrate per finestre o per automobili.

Per i policarbonati si impiega di preferenza un primer che contiene dei materiali assorbenti gli UV al fine di migliorare l'adesione della vernice resistente ai graffi. Il primer può contenere ulteriori stabilizzanti come per esempio sistemi HALS (stabilizzanti a base di ammine stericamente impedite), promotori di adesione, ausiliari di scorrimento. La rispettiva resina può venire scelta tra un gran numero di materiali ed è descritta per esempio in Ullmann's Encylopedia of Industrial Chemistry, 5^a edizione, Vol. A18, pagine 368-426, VCH, Weinheim 1991. Si possono impiegare poliacrilati, poliuretani, sistemi a base di fenolo, sistemi a base di melammina, sistemi epossidici e alchidici o miscele di questi sistemi. La resina viene per lo più sciolta in adatti solventi – spesso in alcoli. In funzione della resina scelta, il completo indurimento lo si può effettuare a temperatura ambiente o a temperature elevate. Di preferenza

si impiegano delle temperature comprese tra 50°C e 130°C – spesso dopo che la maggior parte del solvente è stata allontanata per un breve tempo a temperatura ambiente. Sistemi ottenibili in commercio sono per esempio i sistemi SHP470, SHP470FT2050 e SHP401 della società Momentive Performance Materials. Rivestimenti di questo tipo sono descritti per esempio nelle pubblicazioni brevettuali US 6350512 B1, US 5869185, EP 1308084, WO 2006/108520.

Vernici resistenti al graffio (Hard-Coat) sono composte di preferenza da silossani e contengono di preferenza dei materiali assorbenti gli UV. Esse vengono applicate di preferenza attraverso procedimenti per immersione o a flusso. Il completo indurimento viene effettuato a temperature di 50°C – 130°C. Sistemi ottenibili in commercio sono per esempio AS4000, SHC5020 e AS4700 della Momentive Performance Materials. Sistemi di questo tipo sono descritti per esempio nelle pubblicazioni brevettuali US 5041313, DE 3121385, US 5391795, WO 2008/109072. La sintesi di questi materiali la si effettua per lo più attraverso la condensazione di alcossi- e/o alchilalcossisilani sotto catalisi acida o basica. Eventualmente si possono impiegare delle nanoparticelle. Solventi preferiti sono alcoli come butanolo, isopropanolo, metanolo, etanolo e loro miscele.

Al posto di combinazioni di mano di fondo e rivestimento resistente ai graffi, si possono impiegare dei sistemi ibridi monocomponente. Questi sono descritti per esempio nel brevetto europeo EP0570165 o nella pubblicazione brevettuale internazionale WO 2008/071363 o nel brevetto tedesco DE 2804283. Sistemi ibridi ottenibili in commercio sono per esempio PHC587 o UVHC 3000 della Momentive Performance Materials.

Esempi

Nel seguito la presente invenzione viene descritta in un modo più preciso sulla base di esempi di realizzazione, dove i metodi di determinazione qui descritti si applicano a tutte le grandezze corrispondenti nella presente invenzione, a meno che sia descritto qualcosa che è in contrasto. La determinazione dell'indice volumetrico di scorrimento a caldo (MVR) viene effettuata secondo la norma ISO 1133 (a 300°C; 1,2 kg).

Misura dell'effetto di diffusione:

La misura del colore viene effettuata in riflessione e viene condotta nel modo seguente:

Il provino viene illuminato sotto un angolo di incidenza di 60° rispetto alla verticale con una sorgente di luce bianca puntiforme e ad un angolo di uscita da 30° a -80° rispetto alla verticale si misura la diffusione, e si calcolano le coordinate di colore CIELAB L*, a*, b* con luce di tipo D65 e osservatore ad un angolo di 10° (si confronti la figura 1) secondo la norma ASTM E 308. Questo sistema di colore è descritto per esempio in Manfred Richter: Einführung in die Farbmetrik. 1984 ISBN 3-11-008209-8. Per la valutazione del colore si usa il valore di b* con osservatore ad un angolo di 10° (detto nel seguito b* (60°)).

Le misure vengono condotte con un goniofotometro "Gon360-105" della società Instrument Systems.

Riflessione emisferica (b* emisferico)

La riflessione emisferica del provino viene misurata secondo la norma ASTM E 1331 e le coordinate di colore CIELAB L*, a*, b* con luce di tipo D65 e osservatore a 10° vengono calcolate secondo la norma ASTM E 308. In tabella è indicato il corrispondente valore di b*(emisferico).

 Δb^* : Valore assoluto della differenza tra b^* (60°) e b^* (emisferico).

Determinazione del valore di T_{DS} (Direct Solar Transmittance):

Le misure in trasmissione e in riflessione sono state condotte su uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900 con sfera fotometrica (il che vuol dire la determinazione di tutta la trasmissione sia per misura della trasmissione diffusa e diretta come pure della riflessione diffusa e diretta). Tutti i valori sono stati determinati da 320 nm a 2300 nm.

Il calcolo della trasmissione totale T_{DS} è stato condotto secondo la norma ISO 13837, computational convention "A".

Trasmissione visiva della luce / offuscamento:

Le misure in trasmissione sono state condotte su uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900 con sfera fotometrica (il che vuol dire la determinazione di tutta la trasmissione sia per misura della trasmissione diffusa e diretta come pure della riflessione diffusa e diretta) secondo la norma ASTM D1003.

Materiali:

Per la produzione dei provini si usa del policarbonato esente da additivi, Makrolon 2608 della Bayer MaterialScience (policarbonato di bisfenolo A lineare) con un indice volumetrico di scorrimento a caldo (MVR) di 12 cm³/10 min a 300°C e 1,2 kg di carico secondo la norma ISO 1133.

Come assorbente degli IR si impiega il wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO_{3,} (YMDS 874 della società Sumitomo Metal Mining, Giappone). Il prodotto si presenta nella forma di una dispersione in acrilato. Le indicazioni di peso negli esempi si riferiscono al wolframato di cesio come sostanza pura, dove il contenuto di solidi di wolframato di cesio nella dispersione commerciale impiegata è pari al 25 % in peso.

Come nero di carbone di scala nanometrica (dimensione delle particelle di circa 17 nm) si impiegano Black Pearls® 800 della società Cabot Corp.

Compounding:

Il compounding (miscelazione e impastamento) degli additivi è stato effettuato su un estrusore a due alberi della società KrausMaffei Berstorff TYP ZE25 ad una temperatura del tamburo di 260°C e rispettivamente ad una temperatura della massa di 270°C e ad una velocità di rotazione di 100 giri al minuto con le quantità di additivi indicate in tabella 1.

Provini:

Il granulato viene essiccato per tre ore a 120°C sotto vuoto e in seguito viene lavorato su una

macchina per stampaggio a iniezione di tipo Arburg 370 con una unità di iniezione 25 ad una temperatura della massa di 300°C e ad una temperatura dell'attrezzo di 90°C a dare delle lastre per campione di colore aventi le dimensioni di 60 mm x 40 mm x 4 mm.

Il granulato viene essiccato per tre ore a 120°C sotto vuoto e in seguito viene lavorato su una macchina per stampaggio a iniezione di tipo Arburg 370 con una unità di iniezione 25 ad una temperatura della massa di 300°C e ad una temperatura dell'attrezzo di 90°C a dare delle lastre per campione di colore aventi le dimensioni di 60 mm x 40 mm x 4 mm.

Esempio 1 (Esempio di confronto)

Makrolon[®] 2608 viene miscelato e impastato senza ulteriori additivi come è descritto in quanto precede. I risultati della misura di riflessione sono presentati in tabella 1.

Esempio 2 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0013 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,005 % in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 3 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0025 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,01% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 4 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,005 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,02% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 5 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,005 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,02% in peso di dispersione di YMDS 874) e lo 0,0003 % in peso di Black Pearls 800. I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 6 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0075 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,04% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 7 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,01 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,03% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 8 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0125 % in peso di

wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,05% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 9 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,025 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,1% in peso di dispersione di YMDS 874). I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 10 (Esempio di confronto)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0125 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,05% in peso di dispersione di YMDS 874) e lo 0,0003 % in peso di Black Pearls 800. I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 11 (conforme all'invenzione)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,0125 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,05% in peso di dispersione di YMDS 874) e lo 0,001 % in peso di Black Pearls 800. I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Esempio 12 (conforme all'invenzione)

Makrolon® 2608 viene miscelato e impastato come descritto più su con lo 0,025 % in peso di wolframato di cesio, Cs_{0,33}WO₃, (il che corrisponde allo 0,1% in peso di dispersione di YMDS 874) e lo 0,003 % in peso di Black Pearls 800. I risultati delle misure ottiche sono presentati in tabella 1.

Tabella 1: Variazione dell'effetto di diffusione per mezzo di diverse combinazioni di assorbenti degli IR e nero di carbone

Esempio Nr.	Cs _{0,33} WO ₃	Nero d	b*	b*	Δb*	Trasmissione	Offuscamento	T _{DS}
	contenuto di	carbone	(60°)	(emisferico)		della luce [%]	[%]	[%]
	solidi [% in peso]	[% in						
		peso]						
1 Confronto	0	0	-0,4	-0,9	0,5	89,2	0,4	82,9
2 Confronto	0,0013	0	-1,2	-0,8	0,4	88,5	0,8	79,9
3 Confronto	0,0025	О	-1,6	-1,0	0,6	87,8	0,7	76,5
4 Confronto	0,0050	0	-2,5	-1,2	1,3	86,2	0,9	75,9
5 Confronto	0,0050	0,0003	-2,3	-0,5	1,8	73,4	1,0	60,9
6 Confronto	0,0075	0	-3,0	-1,6	1,4	84,7	0,5	64,4
7 Confronto	0,0100	0	-4,0	-1,8	2,2	83,1	0,5	59,5
8 Confronto	0,0125	0	-5,7	-1,9	3,8	81,2	1,0	56,2
9 Confronto	0,0250	0	-9,6	-3,2	6,4	73,7	1,4	42,7
10 Confronto	0,0125	0,0003	-3,5	-1,2	2,3	69,2	0,5	49,1
11 Conforme	0,0125	0,0010	-1,1	-0,6	0,5	48,1	0,7	41,9
all'invenzione								
12 Conforme all'invenzione	0,0250	0,0030	-2,0	-1,6	0,4	14,4	1,2	10,2

Gli esempi conformi all'invenzione mostrano che mediante l'aggiunta di quantità specifiche di nero di carbone di scala nanometrica il valore di b*(60°) e con esso il grado dell'indesiderato effetto di diffusione può venire ridotto.

Gli esempio 2 e 3 (esempi di confronto) mostrano che a piccole quantità di impiego di assorbente inorganico degli IR il valore di b* (60°) non si modifica ancora in una misura notevole. Per di più le composizioni di questi esempi mostrano solo una protezione insufficiente nei confronti degli IR (il valore di T_{DS} è troppo alto).

Gli esempi di confronto 5 e 10 mostrano che determinate piccole quantità di nero di carbone di scala nanometrica non limitano in una misura sufficiente l'effetto di diffusione, il che vuol dire che il valore di b* 60° e/o il valore di Δb^{*} per mezzo dell'aggiunta del pigmento di scala nanometrica non possono venire modificati fino a portarli nel campo desiderato. D'altra parte si

può vedere che nell'esempio di confronto 10 in confronto con l'esempio 5 il valore di b*(60°) si innalza in un modo notevolmente più intenso, il che vuol dire che viene spostato nella direzione dello 0, anche se si è usata la stessa concentrazione di pigmento di scala nanometrica. Anche se la variazione del valore di b*(60°) nell'esempio 10 non è sufficiente, questi esempi mostrano che la variazione dell'effetto di diffusione data dal pigmento di scala nanometrica non avviene in una maniera evidente, ma piuttosto in un modo sorprendente.

Gli esempi conformi all'invenzione 11 e 12 mostrano che l'effetto di diffusione può venire ridotto in modo significativo in rapporto agli esempi di confronto 8 e 9 in cui si sono usate quantità paragonabili di wolframato. Inoltre la differenza dei bagliori bluastri provocati dall'effetto di diffusione e del colore proprio riflesso non è più riconoscibile (il Δb^* è minore di 1).

RIVENDICAZIONI

- 1. Composizione polimerica contenente
- a. almeno un materiale sintetico termoplastico trasparente,
- b. almeno un assorbente degli IR inorganico del gruppo dei composti del wolframio in una frazione dello 0,0075 % 0,0750 % in peso % calcolato come frazione di solidi di wolframato nella composizione totale di polimero; e
- c. almeno un pigmento di scala nanometrica inorganico in una frazione dello 0,0005 % 0,0035 % in peso % riferito alla composizione totale, e
- d. ulteriori additivi opzionali.
- 2. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il rapporto di b) su c) ha un valore da 250 : 1 a 2 : 1.
- 3. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il rapporto di b) su c) ha un valore da 15:1 a 7:1.
- 4. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che l'assorbente degli infrarossi è scelto dal gruppo dei composti del wolframio di tipo
- b1) WyOz conW = wolframio, O = ossigeno e z/y = 2,20 2,99 e/o
- b2) MxWyOz con M = H, He, metallo alcalino, metallo alcalino terroso, metallo del gruppo delle terre rare, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1,000 e z/y = 2,2-3,0, nonché loro miscele; e/o
- b3) $Zn_wMxWyOz$ con M = almeno un elemento scelto nel gruppo costituito da H, He, metallo alcalino, metallo alcalinoterroso, metallo del gruppo delle terre rare, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0.001-1.000; z/y = 2.2-3.0; e w = 0.001 0.015, nonché le loro miscele.
- 5. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che la composizione contiene in aggiunta trifenilfosfina in qualità di stabilizzatore per la stabilizzazione dell'assorbente degli IR.
- 6. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che come stabilizzatore per la stabilizzazione dell'assorbente degli IR si impiega una miscela costituita da fosfina, fosfito e antiossidante fenolico.
- 7. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il pigmento di scala nanometrica è una polvere di carbone con una dimensione media delle particelle < 100 nm.
- 8. Composizione secondo la rivendicazione 7 caratterizzata dal fatto che la polvere di carbone presenta una superficie di $35 138 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 9. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il materiale termoplastico trasparente è scelto all'interno del gruppo che comprende polimetilmetacrilati,

policarbonati, copolicarbonati, poliesteri e loro miscele.

- 10. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che il componente d) è scelto all'interno del gruppo che contiene materiali assorbenti gli ultravioletti, agenti coloranti, distaccanti dallo stampo, agenti ignifugizzanti e stabilizzanti termici.
- 11. Composizione secondo la rivendicazione 1 con un valore di b* (60°) da -2,5 a 0,0.
- 12. Masterbatch contenente
- a. lo 85,00 % in peso 98,90 % in peso, di preferenza il 93,00 % in peso 98,90 % in peso di un materiale sintetico termoplastico trasparente;
- b. lo 0,10 % in peso 2,00 % in peso di wolframato come assorbente inorganico degli IR, di preferenza Cs_{0,33}WO₃ o wolframato drogato con zinco; e
- c. lo 1,00 % in peso 4,80 % in peso di disperdente;
- d. opzionalmente lo 0,00 % in peso 0,20 % in peso, di preferenza lo 0,01 % in peso 0,10 % in peso, di almeno uno stabilizzatore scelto nel gruppo che comprende fosfine, fosfiti e antiossidanti fenolici, nonché miscele di questi stabilizzatori;
- e. opzionalmente lo 0,001 % in peso 0,200 % in peso di pigmento inorganico di scala nanometrica, di preferenza polvere di carbone,
- f. opzionalmente lo 0.00 8.00 % in peso di almeno un ulteriore additivo e/o eccipiente; dove il totale dei componenti a f si somma a dare il 100 % in peso.
- 13. Utilizzo di polvere di carbone per la riduzione delle diffusioni dovute a particelle di scala nanometrica in una composizione polimerica.
- 14. Utilizzo di una composizione polimerica secondo la rivendicazione 1 per la produzione di vetrate per automobili, per veicoli su rotaia, per velivoli e per scopi architettonici.
- 15. Prodotto a strati multipli contenente
- almeno uno strato prodotto a partire da una composizione secondo la rivendicazione 1,
- almeno uno strato di protezione contro gli UV, e
- opzionalmente un rivestimento resistente ai graffi.

