



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 140**

51 Int. Cl.:
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04813571 .9**

96 Fecha de presentación : **08.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1704189**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento curables por radiación UV y aplicaciones de las mismas.**

30 Prioridad: **23.12.2003 US 747713**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.05.2009

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Chisholm, Bret, Ja;**
Cawse, James, Norman;
Molaison, Chris, Anthony y
Brennan, Michael, Jorlath, Jr.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 320 140 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento curables por radiación UV y aplicaciones de las mismas.

5 La presente invención se relaciona con recubrimientos curados, y más particularmente con composiciones curables de recubrimiento de acrilato, su empleo, y artículos recubiertos resultantes de ello.

10 El recubrimiento de sustratos de resina polimérica, como por ejemplo, artículos de moldeado policarbonato, poliéster, poliuretano y similares para mejorar su resistencia a la erosión, es un procedimiento aceptado. Estos recubrimientos pueden incluir a los recubrimientos poliacrílicos o poliacrílico-uretano curables por radiación.

15 Los acabados de capa dura convencionalmente curados presentan ciertas desventajas. En general, los materiales de recubrimiento y el agente de curado han de aplicarse por separado, en una secuencia particular y a niveles relativos particulares, porque tanto las proporciones de los ingredientes y la coordinación de su aplicación son críticas. Por tanto, las capas duras convencionalmente curadas han sido difíciles y costosas de aplicar, especialmente con la consistencia y uniformidad requeridas en las aplicaciones comerciales actuales. Los recubrimientos curables se han empleado para poner a prueba y superar algunas de esas desventajas. En particular, las composiciones de recubrimiento curables pueden premezclarse, por ejemplo, el iniciador de la polimerización puede añadirse a los ingredientes activos cuando se produzca el recubrimiento, y no por parte del usuario cuando se aplique el recubrimiento. Así, pueden evitarse errores de mezclado y medida y puede obtenerse un producto más consistente.

20 No obstante, las composiciones de recubrimiento curables propias plantean varios problemas. Por ejemplo, las capas duras por UV típicas son películas de alto peso molecular, altamente reticuladas, formadas a partir de la funcionalidad acrilato altamente reactiva. Como tales, las capas duras por UV conocidas han padecido de durabilidad limitada, y su bajo contenido en sólidos y encogimiento de la resina curada. También se requieren altas cantidades de luz UV para curar. Además, las capas duras formuladas en un intento de superar estos problemas sufren típicamente de alguna combinación de pérdida de abrasión y resistencia a los arañazos, pobre adhesión, pobre procesabilidad y una durabilidad insatisfactoria.

30 La US 4 455 205 A describe composiciones de recubrimiento curables conteniendo un fotoiniciador, un nanomaterial de relleno y una mezcla de dos monómeros de acrilato polifuncional diferentes.

35 Existe, por tanto, una necesidad de un producto curable que sea convenientemente procesable y que forme recubrimientos curados con propiedades físicas y químicas mejoradas, por ejemplo, resistencia al arañado y a la abrasión, adhesión y durabilidad.

La presente invención se resuelve con la combinación de la Reivindicación 1. Los modos de ejecución preferentes se muestran en las subreivindicaciones.

40 La presente invención está dirigida a composiciones de recubrimiento de acrilato curables comprendiendo al menos dos derivados de acrilato polifuncional, un fotoiniciador, y un material de relleno nanométrico conforme a la Reivindicación 1. La presente invención está también dirigida a artículos recubiertos con este recubrimiento.

45 El recubrimiento de la presente invención puede comprender también componentes adicionales tales como disolventes, absorbentes de UV.

Varias características, aspectos y ventajas adicionales de la presente invención se harán más evidentes con referencia a la siguiente descripción, ejemplos, y reivindicaciones adjuntas.

50 Breve descripción de las ilustraciones

La Figura 1 es una representación gráfica de la resistencia a la abrasión basada en el porcentaje en peso de triacrilato de pentaeritritol.

55 La Figura 2 es una representación gráfica de la resistencia a la abrasión de dos acrilatos polifuncionales individuales y una mezcla de dos acrilatos polifuncionales.

En esta especificación y en las reivindicaciones que le siguen, se hará referencia a un número de términos que se definirá con el siguiente significado.

60 Las formas singulares “un”, “una” “el” y “la” incluyen referentes plurales, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

65 “Opcional” u “opcionalmente” significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye ejemplos en los que dicho evento o circunstancia ocurre y ejemplos en los que no ocurre.

Cada uno de los rangos presentados en esta divulgación puede incluir también cualquier submatriz de rangos incluidos en ellos.

ES 2 320 140 T3

La composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la presente invención comprende al menos dos derivados de acrilato polifuncional, al menos un disolvente, al menos un fotoiniciador y al menos un material de relleno nanométrico. La composición de recubrimiento de acrilato endurecible proporciona recubrimientos que poseen adhesión, resistencia a la abrasión, buena resistencia a la erosión y a la rotura térmica.

Los derivados de acrilato polifuncional pueden seleccionarse del grupo formado por cualquier molécula monomérica o oligomérica que posea acrílico, metacrílico, etacrílico, y similares, con una funcionalidad igual o mayor que dos. Los derivados de acrilato se seleccionan preferentemente del grupo formado por acrilatos de uretano hexafuncionales, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de ditrimetilopropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilopropano, triacrilato de trimetilopropano etoxilado, diacrilato de butanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, trimetacrilato de trimetilopropano, acrilatos de uretano difuncionales, monómero de tetraacrilato, oligómeros de acrilato de poliéster, y combinaciones de los mismos. En un modo de ejecución de la presente invención, el derivado de acrilato polifuncional es un acrilato de uretano hexafuncional. En otro modo de ejecución de la presente invención, el derivado de acrilato polifuncional puede ser un acrilato de bajo peso molecular tal como, pero no limitado a ellos, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilopropano, diacrilato de butanodiol y combinaciones de los mismos.

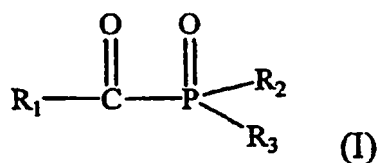
En un modo de ejecución, el primer derivado de acrilato polifuncional es acrilato de uretano hexafuncional y se selecciona un segundo derivado de acrilato polifuncional del grupo formado por triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilopropano o diacrilato de butanodiol.

La cantidad total de todos los acrilatos polifuncionales presentes en la composición de recubrimiento de acrilato curable de la presente invención se encuentra típicamente en el rango de entre aprox. un 30% y aprox. un 95% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable, o en cualquier rango intermedio. Alternativamente, en un modo de ejecución de la presente invención, la cantidad total de todos los acrilatos polifuncionales presentes en la composición de recubrimiento de acrilato curable de la presente invención se encuentra en el rango de entre aprox. un 50% y aprox. un 90% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable. En otro modo de ejecución, la cantidad total de todos los acrilatos polifuncionales presentes en la composición de recubrimiento de acrilato curable de la presente invención se encuentra en el rango de entre aprox. un 70 y aprox. un 80% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable.

En un modo de ejecución de la presente invención, el acrilato polifuncional es un derivado hexafuncional de acrilato. El derivado hexafuncional de acrilato está presente preferentemente en una cantidad de entre aprox. el 0.1% y aprox. el 80% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable, y cualquier rango intermedio. En otro modo de ejecución, el derivado hexafuncional de acrilato está presente en una cantidad en el rango de entre aprox. un 15% y aprox. un 60% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable. En otro modo de ejecución de la presente invención, el derivado hexafuncional de acrilato está presente en una cantidad en el rango de entre aprox. un 20 y aprox. un 40% en peso de la composición de recubrimiento de acrilato curable.

En un modo de ejecución, los acrilatos de uretano polifuncionales tienen pesos moleculares diferentes, o distintos. El primer derivado de acrilato de uretano polifuncional tiene preferentemente un peso molecular de al menos 700, y preferentemente entre el rango de entre aprox. 700 y aprox. 2000. En otro modo de ejecución, el primer acrilato polifuncional de uretano tiene un peso molecular de aprox. 900 a aprox. 1100. Cualquier derivado de acrilato de uretano polifuncional adicional tiene un peso molecular de menos de 700, preferentemente en el rango de aprox. 100 a aprox. 800. Los derivados de acrilato de uretano polifuncionales adicionales tienen preferentemente un peso molecular de aprox. 156 a aprox. 700. No es un requisito que cada uno de los derivados de acrilato de uretano tenga un peso molecular diferente. Cada uno de los poliácridatos de uretano puede tener el mismo peso molecular, o similar, e incluye pesos moleculares de aprox. 150 a aprox. 1100 y cualquier peso individual intermedio o combinación de pesos intermedia.

Los fotoiniciadores presentes en la composición de recubrimiento de acrilato curable incluyen compuestos carbonilo tales como benzoína, metiléter de benzoína, etiléter de benzoína, propiléter de benzoína, n-butiléter de benzoína, isobutiléter de benzoína, acetoína, butiroína, toluoína, bencil, benzofenona, para-metoxibenzofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, α - α -dimetoxi α -fenilacetofenona, metilfenil glioxilato, etilfenil glioxilato, 4,4'-bis-(dimetilaminobenzofenona), propiofenona, acetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2,2-dietoxiacetofenona, etilfenilpiloxilato, fenantraquina, y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil- propan-1-ona; compuestos de azufre tales como monosulfuro de tetrametiltiuram y disulfuro de tetrametiltiuram; azocompuestos tales como azobisisobutironitrilo y azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo; y compuestos peróxido tales como benzoil peróxido y di-tert-butil peróxido, fotoiniciadores de tioxantona como 7-clorotioxantona, 2,4-dietiltioxantona y 2,4- diisopropiltioxantona y fotoiniciadores de óxido de acilofosfina, por ejemplo, el óxido de acilofosfina según lo representado por la fórmula (I)



ES 2 320 140 T3

donde R¹, R² y R³ representan, independientemente unos de otros, un grupo alquílico C₁-C₈ u oxialquílico C₁-C₈, un grupo fenil, fenil sustituido, bencil o bencil sustituido y mezclas de los mismos. El grupo fenil sustituido puede incluir, pero no se limita a ellos, óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina, óxido de benzoilidietoxifosfina. En otro modo de ejecución de la presente invención, el fotoiniciador comprende 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona; 5 óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina.

El fotoiniciador está presente típicamente en una cantidad correspondiente a entre aprox. un 0.1% y aprox. el 10% en peso del peso total de la composición, o cualquier rango intermedio. En un modo de ejecución, el fotoiniciador está presente en una cantidad correspondiente a entre aprox. un 1% y aprox. el 5% en peso del peso total de la composición. 10 En un modo de ejecución alternativo, el fotoiniciador está presente en una cantidad correspondiente a entre aprox. un 2% y aprox. el 4% en peso, basado en el peso total de la composición comprendiendo la película plástica protectora.

El fotoiniciador es activado típicamente por la luz incidente con una longitud de onda de entre aprox. 350 nm y aprox. 420 nm. En ciertos modos de ejecución, el fotoiniciador es activado por luz con una longitud de onda de entre 15 aprox. 360 nm y aprox. 400 nm. En otros modos de ejecución de la invención, el fotoiniciador es activado por luz con una longitud de onda de menos de aprox. 390 nm.

En un modo de ejecución, el procedimiento de la presente invención emplea al menos un disolvente que no disuelva fácilmente el sustrato plástico de interés. En varios modos de ejecución, dicho disolvente tiene un punto de ebullición superior a aprox. 35°C para facilitar la nivelación del recubrimiento durante su aplicación al sustrato. Son disolventes apropiados de este tipo, pero no se limitan a ellos, el grupo constituido por los alcoholes alifáticos, glicoléteres, alcoholes cicloalifáticos, ésteres alifáticos, ésteres cicloalifáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, compuestos alifáticos halogenados, compuestos cicloalifáticos halogenados, compuestos aromáticos halogenados, éteres alifáticos, éteres cicloalifáticos, disolventes de amida, y disolventes de sulfóxido. En otro modo de ejecución particular, el disolvente es 1-metoxi-2-propanol. La concentración de el disolvente en la disolución de recubrimiento es generalmente de aprox. un 10% a aprox. el 60% en peso, preferentemente, entre aprox. el 20% y aprox. el 40% en peso, o cualquier rango intermedio. 25

En el recubrimiento curable de acrilato hay también presente un material de relleno nanométrico. Los materiales de relleno tienen tamaño nanométrico, con un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño como para no dispersar la luz visible. Los materiales de relleno tienen preferentemente un tamaño de partícula de no más de 250 nm. En un modo de ejecución, el tamaño de partícula se encuentra preferentemente entre aprox. 10 nm y aprox. 100 nm, o en cualquier rango intermedio. En otro modo de ejecución de la presente invención, el tamaño de partícula se encuentra entre aprox. 15 nm y aprox. 50 nm. Tal y como se ha indicado anteriormente, los rangos alternativos incluyen cualquier subconjunto intermedio. 35

Son ejemplos de materiales apropiados para su empleo como materiales nanométricos de relleno, pero no se limitan a ellos, sílice, zirconia, titania, ceria, alúmina, antimonio óxido, y mezclas de los mismos. En un modo de ejecución de la presente invención, el material nanométrico de relleno comprende adicionalmente grupos funcionales orgánicos. Los grupos funcionales orgánicos incluyen acrilatos comprendiendo unidades estructurales correspondientes a las estructuras (II): 40



donde R es hidrógeno, metil, o etil.

En otro modo de ejecución de la presente invención, el material nanométrico de relleno es sílice funcionalizada con acrilato. La sílice funcionalizada con acrilato puede producirse añadiendo un alcoxisilano funcional de acrilato tal como acriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano, o metacriloxipropiltrimetoxisilano y mezclas de los mismos a un coloide acuoso de sílice, calentando la mezcla para promover la hidrólisis del silano y la condensación de los grupos silanol presentes en las nanopartículas de sílice con grupos silanol o grupos alcoxisilano de los silanos funcionales de acrilato, e intercambiando la fase acuosa por una fase orgánica por medio de extracción en vacío. La sustitución de la fase acuosa por una fase orgánica es necesaria para permitir la mezcla de disolución de las partículas de sílice funcionalizada con los demás componentes de recubrimiento. Pueden ser materiales apropiados para la fase orgánica los acrilatos o disolventes orgánicos con un punto de ebullición mayor que el del agua. 60

La cantidad de material de relleno nanométrico en la composición de recubrimiento de acrilato curable puede ajustarse en función de la vida útil deseada y de la propiedad requerida, como por ejemplo, adhesión, resistencia a la abrasión, buena resistencia a la erosión y a la rotura térmica, por nombrar algunos. El material nanométrico de relleno está presente en la composición de recubrimiento de acrilato curable en una cantidad de aprox. un 1% a aprox. el 65% en peso, basado en el peso total de la composición curable de recubrimiento. En un modo de ejecución, el material 65

ES 2 320 140 T3

nanométrico de relleno está presente en una cantidad de aprox. un 1 a aprox. el 40% en peso, preferentemente de aprox. un 3 a aprox. el 35% en peso, más preferentemente de aprox. un 5 a aprox. el 30% en peso, y aún más preferentemente de aprox. un 15% en peso, o cualquier rango intermedio.

5 La composición de recubrimiento de acrilato endurecible puede contener, opcionalmente, fotoestabilizadores o absorbentes de UV. Estos materiales se incluirán en cantidades variables de acuerdo con el uso o aplicación particular deseado. Cuando se incluyan, sus cantidades serán suficientes para proporcionar una mayor resistencia a la intemperie y obtener aún con todo la respuesta de curado adecuada para la composición. En un modo de ejecución, los absorbentes de UV incluyen hidroxibenzofenonas; benzotriazoles; cianoacrilatos; triazinas; derivados de oxanilida; poli(etilennaftalato); amina impedida; formamidas; cinnamatos; derivados de malonato y mezclas de los mismos. Son ejemplos de absorbentes de UV-visible que pueden emplearse conforme al procedimiento de la presente invención: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2,2'-dihidroxi-4, 4'-dimetoxibenzofenona; 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol; 2-(4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il-5-octiloxi)fenol; 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol; 2,4-dihidroxibenzofenona; 2,4,2',4'-tetrahidroxibenzofenona; 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona; 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; fenilsalicilato; fenilbenzoato 2-hidroxibenzofenona; 5-cloro-2-hidroxi-benzofenona; 2-hidroxi-4-n-octoxibenzo-fenona; 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona; 2-hidroxi-4-octadeciloxibenzofenona; 2,2'-dihidroximetoxibenzofenona; 2,2'-dihidroxi-4-4-dimetoxibenzofenona; para-tert-butilfenilsalicilato; p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilsalicilato; 3-hidroxifenilbenzoato; fenilen-1,3-dibenzoato; 2-(2-hidroxi-5- metilfenil)benzotriazol; 2-(2-hidroxi-5-tertbutilfenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilfenil)benzotriazol; 2-(2-hidroxi-5-tert-butilfenil)benzotriazol; 2-(2-hidroxi-4- octiloxifenil)benzotriazol y mezclas de los mismos.

En un modo de ejecución, la composición de recubrimiento de acrilato curable puede contener también opcionalmente varios aditivos tales como los agentes de aplanamiento (por ejemplo, BYK-353, comercializado por BYK-Chemie), agentes de superficie activa (por ejemplo, BYK-Siclean 3700, comercializado por BHK-Chemie), agentes tixotrópicos (por ejemplo, acetato butirato de celulosa, comercializado por Aldrich Chemicals), y similares, y productos de reacción y combinaciones comprendiendo al menos uno de los anteriores aditivos.

La composición de recubrimiento de acrilato endurecible podría emplearse para recubrir artículos empleando técnicas convencionales recubrimiento. Estas pueden incluir, por ejemplo, recubrimiento por vertido, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillos, recubrimiento por rociado, o haciendo bajar el recubrimiento sobre el sustrato empleando una cuchilla doctor.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se plantean para proporcionar a aquellos con experiencia ordinaria en la materia una descripción detallada de cómo los procedimientos aquí reivindicados son un aspecto de la presente invención que puede efectuarse y evaluarse, y no están previstos para limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención. La Tabla 1 ejemplifica varios materiales empleados en los siguientes ejemplos de la presente invención.

TABLA 1

Nombre Comercial	Composición Química	Fabricante
EB1290	Acrilato de uretano hexafuncional	UCB Chemical
EB8301	Acrilato de uretano hexafuncional	UCB Chemical
SR444	Triacrilato de pentaeritritol	Sartomer Company
SR399	Pentaacrilato de dipentaeritritol	Sartomer Company
SR351HP	Triacrilato de trimetilolpropano	Sartomer Company
SR213	Diacrilato de 1,4-butanodiol	Sartomer Company
EB140	Monómero de tetraacrilato	UCB Chemical
EB1140	Oligómero de acrilato de poliéster	UCB Chemical
SR355	Tetraacrilato de di-trimetilolpropano	Sartomer Company
SR494	Tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado	Sartomer Company

ES 2 320 140 T3

TABLA 1 (continuación)

Nombre Comercial	Composición Química	Fabricante
CN981	Acrilato de uretano difuncional	Sartomer Company
CN983	Acrilato de uretano difuncional	Sartomer Company
TRPGDA	Diacrilato de tripropilenglicol	Sartomer Company
SR454HP	Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado	Sartomer Company
SR350	Trimetacrilato de trimetilolpropano	Sartomer Company
Darocur 4265 50/50	Mezcla de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina óxido y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	Ciba
Dowanol PM	1-metoxi-2-propanol	Aldrich
Lumogen F Red	Propietario	BASF
FCS100	Nanopartículas de metacrilato funcional de sílice	GE Siliconas

Ejemplo 1

Procedimiento de preparación del recubrimiento. Los recubrimientos se prepararon siguiendo los siguientes pasos: deposición automatizada de múltiples recubrimientos líquidos sobre un sustrato en un formato de matriz, esparcimiento del líquido a través del sustrato empleando la fuerza centrífuga, y curado del matriz con luz UV.

Se prepararon 10 ml de disoluciones estándar de acrilato de uretano hexafuncional (EB1290) y triacrilato de pentaeritritol (SR444) en 1-metoxi-2-propanol (0.2 gr de cada acrilato por ml), DAROCUR 4365 (0.02 gr por ml) y FCS100 (0.1 gr por ml). Se prepararon además 100 ml de una disolución estándar de Lumogen F Red, con una concentración de 0.0001 gr por ml en 1-metoxi-2-propanol. Se empleó un sistema robótico de manipulación de líquidos PACKARD MULTIPROBE II EX para preparar los recubrimientos. El robot se programó de forma que cada recubrimiento contuvo la composición mostrada en la Tabla 2 cuando todo el disolvente se hubo evaporado del recubrimiento. El contenido en sólidos de cada disolución de recubrimiento se ajustó mediante la adición robótica de suficiente 1-metoxi-2-propanol para que una parte alícuota de 25 microlitros de la disolución de recubrimiento produjera un recubrimiento de 10 micrones de espesor. La disolución de recubrimiento se mezcló aspirando y dispensando repetidamente cada recubrimiento en su recipiente. Una parte alícuota de 0.3 ml de cada disolución de recubrimiento se transfirió a una placa microtiter de 48 perforaciones utilizando el robot de manipulación de líquidos. La disolución de recubrimiento fue transferida entonces por el robot de manipulación de líquidos desde la placa microtiter a un sustrato hecho de película de policarbonato con las dimensiones 13 cm x 9 cm x 15 milipulgada, subdividiéndose la superficie de dicha película de policarbonato en 48 "perforaciones" circulares con un diámetro de 9 mm por un patrón de caucho de silicona con las dimensiones: 0.3 cm de espesor, 12.4 cm de longitud, y 8.2 cm de ancho. Las perforaciones se configuraron como matriz 8x6 regular. Las perforaciones creadas en la superficie del sustrato de policarbonato por el patrón de caucho de silicona ayudaron a confinar las disoluciones de recubrimiento dispensadas sobre el sustrato.

ES 2 320 140 T3

TABLA 2

Materia Prima	% en Peso
Acrilato de uretano hexafuncional (EB1290)	38.499
Triacrilato de pentaeritritol (SR444)	38.498
FCS 100 (sílice coloidal funcionalizado de GE Silicone)	20
Darocur 4265 (fotoiniciador de Ciba)	3
Lumogen F Red (fluoróforo de BASF)	0.003

La matriz de recubrimientos líquidos sobre el sustrato provisto del patrón de caucho de silicona se colocó en una centrifugadora (la Omega Coater según lo descrito en la US20030134033A1; EP1242192 A1; W00133211 A1; y W0013230 A1]), que hizo girar a toda la matriz a gran velocidad para esparcir el líquido a lo largo del sustrato dentro de los límites de las perforaciones individuales. Esto produjo áreas de 9 mm de diámetro recubiertas con un espesor uniforme. La matriz de recubrimientos se curó entonces empleando un procesador FUSION EPIC 6000 UV. La distancia de la lámpara al sustrato fue de 4 pulg, la velocidad de la correa fue de 11 pies/min y se hizo pasar la matriz dos veces bajo la lámpara. Tras el curado, se descascaró el patrón de caucho de silicona del sustrato de policarbonato, produciendo una matriz de 48 recubrimientos sobre el policarbonato.

Se emplearon procedimientos similares para elaborar composiciones de recubrimiento curables de acrilato comprendiendo acrilato de uretano hexafuncional (EB1290) con diacrilato de 1,4-butanodiol y acrilato de uretano hexafuncional (EB1290) con trimetacrilato de trimetilolpropano (SR350).

Ejemplo 2

La adhesión de los recubrimientos curados al sustrato de policarbonato se midió empleando una versión modificada del procedimiento D3359 de la ASTM. Se empleó un robot para inscribir un patrón cuadrículado sobre cada uno de los recubrimientos. Se aplicó cinta adhesiva transparente Scotch Brand™ de grado superior de 3M a cada fila de 8 recubrimientos, y se arrancó entonces rápidamente sin tirones en un ángulo de 180°. La cantidad de recubrimiento eliminada se determinó utilizando microscopía de fluorescencia, determinándose el contraste entre el recubrimiento y el sustrato. El Lumogen F Red presente en pequeñas cantidades en los recubrimientos se volvió fuertemente fluorescente cuando se iluminaron los recubrimientos a una longitud de onda de aprox. 500 nm. Se observó cada recubrimiento de la matriz por el microscopio y se clasificó conforme a la ASTM D 3359 en base a la cantidad de recubrimiento eliminada.

Ejemplo 3

El ensayo de abrasión de los recubrimientos se efectuó desgastando toda la matriz de recubrimientos empleando un agitador de multipulso Glas-Col. La matriz de recubrimiento se colocó en la parte inferior de una bandeja con la matriz posicionada en el centro de la bandeja, y se vertieron 1000 ml de arena de cuarzo obtenida de Global Drilling Suministro (arena #4, cuarzo) sobre la parte superior de la matriz. La bandeja conteniendo la matriz y la arena se hizo oscilar entonces en un movimiento circular a un ajuste de velocidad de 50. a menos que se especifique lo contrario, el tiempo de oscilación fue de 20 minutos.

El grado de abrasión se midió a partir de la intensidad de la luz dispersada, de la manera descrita en la US 6,538,725. El instrumento empleado incluía una fuente de luz blanca (lámpara de arco de Xe de 450-W, SLM Instruments Inc., Urbana, Ill., Modelo FP-024), un monocromador para la selección de la longitud de onda (SLM Instruments Inc., Modelo FP-092), y un espectrofluorómetro portátil (Ocean Optics, Inc., Dunedin, Fla., Modelo ST2000). El espectrofluorómetro se equipó con una rejilla de 600 ranuras/mm y 200 μm de abertura, flameado a 400 nm y que cubre el rango espectral de 250 a 800 nm con una eficiencia mayor del 30%, y un detector lineal de matriz CCD. La luz blanca se enfocó en uno de los brazos de un detector de reflexión de fibra óptica bifurcada “seis-alrededor de uno” (Ocean Optics, Inc., Modelo R400-7-UV/VIS) y luz retro-dispersa 360° detectada de otro brazo del detector del haz de fibras.

La matriz se montó sobre una etapa de traducción X-Y programable que colocó automáticamente cada recubrimiento bajo la sonda para permitir la detección del espectro de luz dispersada. La resistencia a la abrasión se determinó comparando la intensidad de la luz dispersada para cada muestra. Cuanto mayor sea la intensidad de la luz dispersada, peor será la resistencia a la abrasión. La Tabla 3 indica las diversas composiciones de recubrimiento de acrilato de uretano y triacrilato de pentaeritritol cuya resistencia a la abrasión se evaluó empleando un ensayo de abrasión de alto rendimiento con un tiempo de oscilación de diez minutos.

ES 2 320 140 T3

En la Figura 1 puede notarse que, en las composiciones de recubrimiento comprendiendo acrilato de uretano y triacrilato de pentaeritritol, al aumentar el porcentaje en peso de triacrilato de pentaeritritol, la resistencia a la abrasión es alta. Se ha descubierto que los recubrimientos poseen mejor resistencia a la abrasión que aquellos de los dos materiales de acrilato empleados individualmente. La resistencia a la abrasión de los recubrimientos se evaluó empleando un ensayo de abrasión de alto rendimiento, en el que el matriz de los recubrimientos se abrasionó primero durante diez minutos y se midió la intensidad de la luz dispersada. Se efectuó una abrasión adicional durante 10 minutos más, seguida de una medición final de la intensidad de la luz dispersada. La resistencia a la abrasión de los recubrimientos basados en la mezcla de acrilato de uretano y triacrilato de pentaeritritol fue mejor que la del recubrimiento conteniendo sólo acrilato de uretano o triacrilato de pentaeritritol como el componente acrilato que indica un efecto sinérgico de los materiales de la presente invención según lo considerado en la Figura 2.

Ejemplo 4

El acrilato de uretano mezclado con triacrilato de pentaeritritol se recubrió on sobre una lámina de LEXAN® (GE Company) y se sometió al ensayo de abrasión empleando el ensayo de abrasión TABER. En este procedimiento se midió el peso original de la muestra de ensayo. La muestra de ensayo se colocó entonces sobre el calibrador de abrasión. Una carga de 500 gr de peso se colocó encima de la rueda abrasiva y se le permitió girar durante 500 ciclos. Entonces se registró el peso final. Tal y como se muestra en la Figura 3, la lámina de LEXAN® recubierta con una mezcla de acrilatos polifuncionales mostró una mejor resistencia a la abrasión que aquellas recubiertas con recubrimientos sencillos de acrilato.

TABLA 3

-	CEx 1	CEx 2	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5
EB1290	76.997	-	61.6	46.2	30.8	15.4	5.0
SR444	-	76.997	15.397	30.797	46.197	61.597	71.997
FCS100	20	20	20	20	20	20	20
Darocur 4265	3	3	3	3	3	3	3
Lumogen F Red	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
CEx = Ejemplo comparativo; Ex = Ejemplo							

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible comprendiendo un fotoiniciador, un material de relleno nanométrico, al menos un acrilato de uretano hexafuncional, y al menos un derivado de acrilato polifuncional adicional seleccionado del grupo formado por 1,4-butanodiol diacrilato, pentaeritritol triacrilato, y derivados de trimetacrilato de trimetanol y mezclas de los mismos.

10 2. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho material de relleno nanométrico se selecciona del grupo formado por sílice, zirconia, titania, alúmina, ceria, y mezclas de los mismos.

15 3. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 1, **caracterizada** porque dicha composición de recubrimiento comprende adicionalmente un disolvente seleccionado del grupo formado por alcoholes alifáticos, glicoléteres, alcoholes cicloalifáticos, ésteres alifáticos, ésteres cicloalifáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, compuestos alifáticos halogenados, compuestos cicloalifáticos halogenados, compuestos aromáticos halogenados, éteres alifáticos, éteres cicloalifáticos, disolventes de amida, disolventes de sulfóxido.

20 4. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 3, **caracterizada** porque dicho disolvente es 1-metoxi-2-propanol.

25 5. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho material nanométrico de relleno tiene un tamaño de partícula de aprox. 10 nm a aprox. 250 nm.

6. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho material nanométrico de relleno comprende una sílice funcionalizada acrilato.

30 7. Composición de recubrimiento de acrilato endurecible conforme a la Reivindicación 1 comprendiendo adicionalmente un absorbente de UV seleccionado de un grupo constituido por hidroxibenzofenonas, benzotriazoles, cianoacrilatos, triazinas, derivados de oxanilida, poli(etilennaftalato), amina impedida, formamidinas, cinnamatos, derivados de malonato y combinaciones de los mismos.

35 8. Artículo recubierto con la composición de recubrimiento curable de acrilato conforme a la Reivindicación 1.

40

45

50

55

60

65

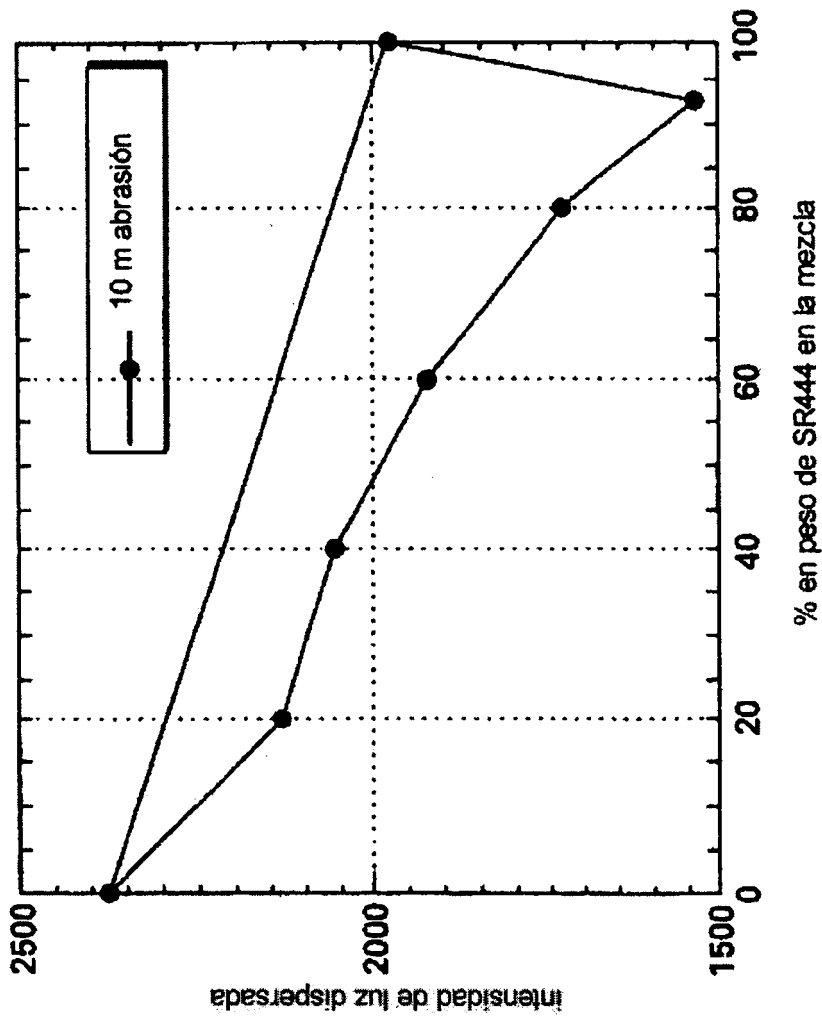


Fig. 1

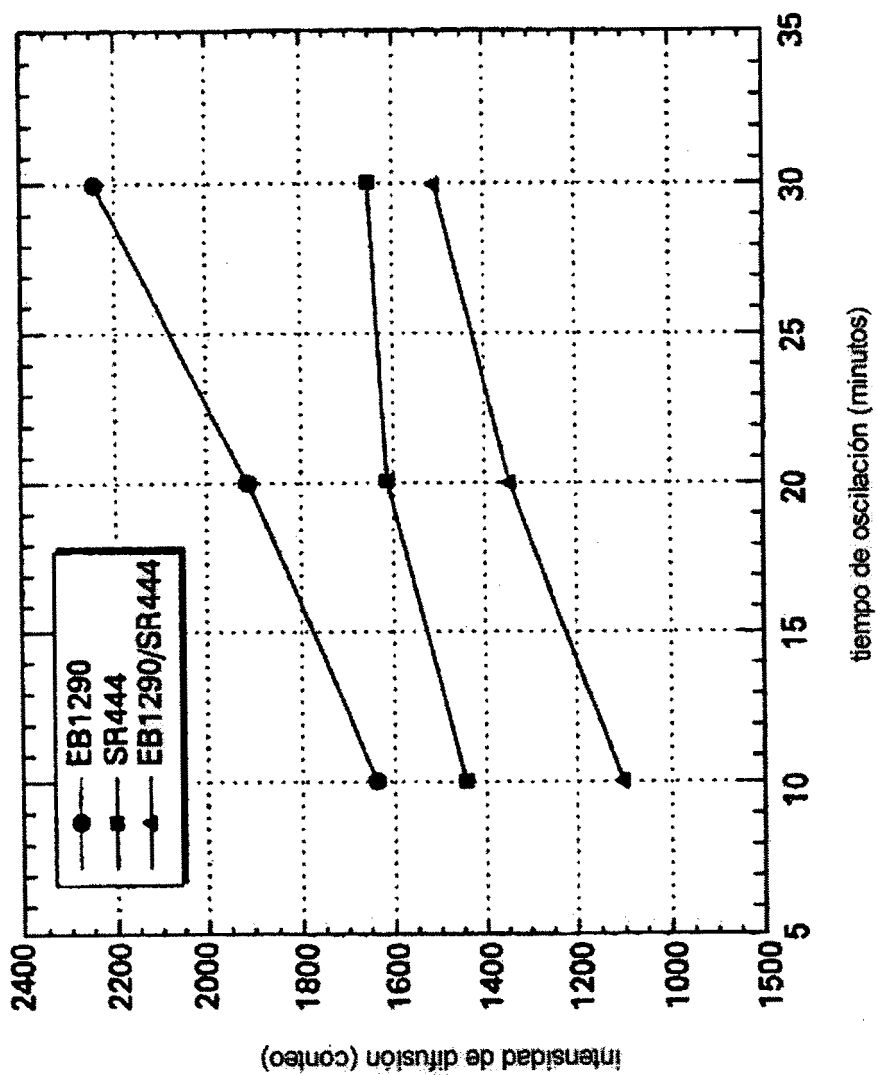


Fig. 2