



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 232 135**

⑤ Int. Cl.7: **C08G 77/14**
C08G 77/20
C08G 77/58
C08K 3/36

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧6 Número de solicitud europea: **99920614 .7**
⑧6 Fecha de presentación: **08.04.1999**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1086162**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2001**

⑤4 Título: **Piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, y su elaboración mediante productos previos estables y solubles en agua.**

③0 Prioridad: **09.04.1998 DE 198 16 136**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2005

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2005

⑦3 Titular/es:
Institut Für Neue Materialien gem. GmbH
Im Stadtwald, Gebaude 43A
66123 Saarbrücken, DE

⑦2 Inventor/es: **Arpac, Ertugrul;**
Jonschker, Gerhard;
Schirra, Hermann y
Schmidt, Helmut

⑦4 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 232 135 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

Piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, y su elaboración mediante productos previos estables y solubles en agua.

5 La presente invención se refiere a piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, y a su elaboración mediante productos previos estables y solubles en agua, sobre todo a piezas moldeadas y capas nanoestructuradas que sean apropiadas para aplicaciones ópticas.

10 En la literatura ya se han descrito procedimientos para elaborar materiales transparentes - formados por compuestos orgánicos-inorgánicos mediante el empleo de productos previos hidratados - destinados a servir de recubrimiento.

15 Concretamente, la patente JP-A-53-6339 describe la síntesis de un compuesto, en la cual, partiendo de un silano con modificación orgánica reactiva y de otro silano con modificación orgánica inerte, se realiza la hidrólisis en presencia de un sol de sílice acuoso y de ácido fosfórico como catalizador. El alcohol generado en la reacción de condensación no se elimina.

20 La patente JP-A-63-37168 describe la síntesis de un compuesto a partir de un monómero basado en acrilato, que se dispersa en un medio acuoso y reticula por vía radicalaria, y de silanos modificados orgánicamente, cuyo resto orgánico es también un sistema de reticulación radicalaria, en presencia de sílice coloidal y de tensioactivos no iónicos. La reacción de hidrólisis y la reacción de condensación se efectúan en una sola etapa del proceso. En este caso tampoco se elimina el alcohol generado.

25 En la patente JP-A-63-37167 se encuentra una descripción parecida de un sistema, en el cual, el componente silano dispone de radicales que reticulan por vía catiónica.

La patente US-A-5411787 describe la síntesis de un compuesto, partiendo de ligantes poliméricos dispersos en agua, de al menos un componente amino-silano y de partículas coloidales de tamaño inferior a 20 nm. Tampoco en este caso se elimina el alcohol liberado en la hidrólisis.

30 En la patente US-A-4799963 se describe la elaboración de compuestos basados en silanos, a los que se agrega sílice coloidal u óxido de cerio de tamaño de partícula nanométrico.

35 En las citadas fuentes de la literatura no se encuentran indicaciones acerca del mecanismo de acción y solo unos pocos datos sobre el tiempo de vida de los sistemas descritos. Asimismo faltan casi siempre los datos de los contenidos residuales de disolvente, aunque por cálculo se puede deducir que en dichas síntesis quedan unos contenidos de disolvente superiores al 10% en volumen.

40 Partiendo del estado técnico arriba descrito se estudió hasta qué punto se podía reducir la sensibilidad al agua, es decir la progresión de las reacciones de hidrólisis y de condensación, de los sistemas coloidales, recubriéndolos de modo adecuado con silanos funcionales, y hasta qué punto se podían elaborar con ellos sistemas estables destinados a la fabricación de piezas moldeadas y capas, que también sirvieran para aplicaciones industriales.

45 Por tanto, el objeto de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para elaborar piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, preferentemente aquellas que fueran adecuadas para aplicaciones ópticas, mediante el uso de productos intermedios estables, solubles en agua.

50 Según la presente descripción, se encontró que suspensiones coloidales acuosas estabilizadas electrostáticamente (y por ello sumamente sensibles a las variaciones de concentración) se podían recubrir con monómeros reactivos o componentes oligoméricos (silanos o precondensados de los mismos), sin que, al incrementar la concentración, mostraran el efecto descrito por Stern (Z. Elektrochem., 508 (1924)) de la agregación de dos partículas con carga del mismo signo cuando se aproximan entre sí, ni tampoco, especialmente, las reacciones químicas espontáneas entre los grupos reactivos de la superficie de ambas partículas. El incremento de la concentración y el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia el lado del producto, con la formación de los condensados superficiales, se consigue eliminando al vacío el alcohol generado en la reacción de condensación (en general metanol o etanol), con lo cual, junto a una estabilidad al almacenamiento muy alta de los condensados, resultan unos contenidos residuales de disolvente relativamente bajos (en general no mayores del 20% en peso y, sobre todo, no superiores al 10% en peso).

60 Gracias a la reversibilidad del enlace entre el modificador superficial y la partícula (p.ej. enlace por puente de hidrógeno o enlace metal-oxígeno (-Al-O-Si-, -Ti-O-Si-, etc., véase p.ej. Chem. Mat. 7 (1995), 1050-52), el proceso arriba descrito puede invertirse aportando calor, de modo que pueda tener lugar una reticulación de las partículas y simultáneamente su compactación. También puede tener lugar otra reacción, escogiendo los grupos orgánicos adecuados en el modificador superficial (p.ej. reacción de estos grupos entre sí).

65 Así, p.ej., se pueden hacer reaccionar soles acuosos, p.ej. de bohemia, TiO₂, ZrO₂ o SiO₂, pero también otros soles acuosos de compuestos de metales de los grupos principales y secundarios, con alcoxisilanos modificados orgánicamente, de manera que, tras extraer el disolvente y, si es preciso, dispersar a continuación el residuo líquido en agua, se obtienen soluciones transparentes, que se mantienen estables durante largo tiempo. La extracción del disolvente

ES 2 232 135 T3

(alcohol) es necesaria para alargar la reacción entre el recubrimiento de las partículas y los alcoxisilanos orgánicamente modificados, de manera que resulte un sistema líquido estable a la hidrólisis y a la condensación. Empleando los procedimientos corrientes, estos sistemas se pueden usar, por ejemplo, en materiales de recubrimiento y, según el tipo de grupo funcional del alcoxisilano orgánicamente modificado, se pueden endurecer térmica o fotoquímicamente, con la ayuda de catalizadores adecuados. Durante el curado térmico se forman redes inorgánicas y, con el uso de grupos orgánicos apropiados, también se forman, al mismo tiempo, enlaces de tipo orgánico. Los nanocompuestos resultantes se distinguen por una gran transparencia. Cuando se usan como capa presentan una buena adherencia sobre muchos sustratos y una gran resistencia al rayado.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es un procedimiento para elaborar una composición destinada a la preparación de piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, el cual implica la puesta en contacto de un sol acuoso y/o alcohólico de un compuesto de un elemento escogido entre el silicio y los metales de los grupos principales y secundarios, con compuestos provistos de grupos alcoxi hidrolizables que incluyen al menos un alcoxisilano orgánicamente modificado o un precondensado derivado del mismo, en condiciones que producen la hidrólisis (continua) de dichos compuestos; y la subsiguiente eliminación del alcohol formado y eventualmente presente desde el inicio; y está caracterizado porque se elimina tal cantidad del alcohol, que su contenido residual en la composición no supera el 20% en peso, preferiblemente el 15% en peso y, sobre todo, el 10% en peso.

También son objeto de la presente invención las composiciones que pueden obtenerse según el procedimiento anterior y su empleo para elaborar piezas moldeadas nanoestructuradas y sustratos formados por capas nanoestructuradas.

El procedimiento de la presente invención se distingue especialmente de los procedimientos análogos del estado técnico, porque se elimina una parte considerable del disolvente (alcohol) existente en el sistema. Con ello, el equilibrio de la hidrólisis y de la condensación se desplaza hacia el lado del producto, logrando estabilizar el correspondiente sistema líquido. En general se elimina, como mínimo, el 30% en peso, especialmente, como mínimo, el 50% en peso y preferentemente, al menos, el 70% en peso del alcohol liberado según la teoría por la hidrólisis de los grupos alcoxi. De modo especialmente preferente se elimina el 80% en peso y con mayor preferencia el 90% en peso de este alcohol. En este cálculo no se incluye el alcohol eventualmente presente desde el inicio (procedente p.ej. del material de partida del sol) (se supone que la cantidad de alcohol correspondiente se elimina al 100%), pero sí la cantidad de alcohol ya generado al preparar el precondensado eventualmente empleado. Así se consigue que, en general, el 10 - 80% (preferiblemente el 20 - 50%) de todos los grupos condensables (hidrolizables) existentes en el silano experimenten una reacción de condensación.

La eliminación del alcohol del sistema reaccionante se efectúa preferiblemente a presión reducida, para evitar una carga térmica demasiado fuerte del sistema. En general, para eliminar el alcohol del sistema, no debe superarse una temperatura de 60°C, especialmente de 50°C y, sobre todo, de 40°C.

A continuación se describen con mayor detalle los materiales de partida usados en el procedimiento de la presente invención.

El sol empleado puede ser de tipo acuoso, alcohólico o hidroalcohólico. Se prefieren los soles puramente acuosos. Si se emplea un sol que contenga alcohol, se prefiere que sea un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, es decir metanol, etanol, propanol, isopropanol y los butanoles.

El sol conforme a la presente invención contiene uno o varios compuestos (preferentemente un compuesto) de uno o más elementos seleccionados entre el silicio y los metales de los grupos principales y secundarios, preferentemente los de los grupos principales tercero y cuarto (sobre todo Al, Ga, Ge y Sn) y de los grupos secundarios tercero al quinto (sobre todo Ti, Zr, Hf, V, Nb y Ta) del sistema periódico. No obstante, también pueden dar resultados ventajosos otros compuestos metálicos, como por ejemplo los de Zn, Mo y W.

Los respectivos compuestos de dichos elementos son con preferencia óxidos, hidróxidos, sulfuros, seleniuros o fosfatos, especialmente los óxidos y los hidróxidos. Por lo tanto, en el caso de los compuestos del sol empleado en la presente invención se trata, de modo especial (y preferente), de SiO₂, Al₂O₃, AlOOH (sobre todo bohemita), TiO₂, ZrO₂ y de mezclas de los mismos.

El sol usado en el procedimiento de la presente invención tiene en general un contenido en sólidos del 5 hasta el 50% en peso, con preferencia del 10 hasta el 40 y sobre todo del 15 hasta el 30% en peso.

Los compuestos con grupos alcoxi hidrolizables que se emplean en el procedimiento de la presente invención incluyen al menos un alcoxisilano modificado orgánicamente o bien un precondensado derivado del mismo. Los alcoxisilanos orgánicamente modificados preferidos según la presente invención son los de la fórmula general (I):



en la cual los radicales R representan grupos hidrocarbonados iguales o distintos entre sí (preferiblemente iguales), eventualmente sustituidos (preferiblemente no sustituidos), de 1 hasta 8, con preferencia de 1 hasta 6 y sobre todo de 1 a 4 átomos de carbono (especialmente metilo o etilo); los radicales R', iguales o distintos entre sí, representan

ES 2 232 135 T3

respectivamente un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido, y x es igual a 1, 2 ó 3.

5 Son ejemplos de R' en la fórmula anterior los radicales alquilo, alqueniilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, arilalqueniilo, alqueniilarilo (preferible y respectivamente de 1 a 12 y sobre todo 1 a 8 átomos de carbono, incluyendo formas cíclicas), los cuales pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno o por el grupo NR'' (R'' = hidrógeno o alquilo C₁₋₄) y llevar uno o varios sustituyentes del grupo formado por los halógenos y los grupos amino, amido, carboxilo, mercapto, isocianato, hidroxilo, alcoxi, alcocarbonilo, acriloxi, metacriloxi o epoxi.

10 Con especial preferencia, entre los anteriores alcoxisilanos de la fórmula general (I) se encuentra al menos uno, en el cual un radical R' dispone de una agrupación capaz de experimentar una reacción de poliadición (incluyendo polimerización) o de policondensación.

15 Dicha agrupación capaz de experimentar una reacción de poliadición o de policondensación es preferentemente un grupo epoxi o unos enlaces múltiples (sobre todo dobles y con preferencia activados), siendo el grupo (met)acrilato un ejemplo especialmente preferido de la agrupación mencionada en último lugar.

20 Según ello, los alcoxisilanos orgánicamente modificados de la fórmula general (I), especialmente preferidos para usar en la presente invención, son aquellos en que x es igual a 2 ó 3 y, especialmente, 3 y un radical (el único) R' representa ω -glicidiloxi-alquilo C₂₋₆ o ω -(met)acriloxi-alquilo C₂₋₆.

25 Ejemplos concretos de estos silanos son el 3-glicidoxipropiltri(m)etoxisilano, el 3,4-epoxibutiltrimetoxisilano y el 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, así como el 3-(met)acriloxipropiltri(m)etoxisilano y el 2-(met)acriloxietiltri(m)etoxisilano. Otros ejemplos de compuestos adecuados con x = 1 ó 2 son el 3-glicidoxipropildimetil(m)etoxisilano, el 3-glicidoxipropilmetildi(m)etoxisilano, el 3-(met)acriloxipropilmetildi(m)etoxisilano y el 2-(met)acriloxietilmetildi(m)etoxisilano.

30 Otros alcoxisilanos que se pueden utilizar preferiblemente en combinación con los alcoxisilanos provistos de las agrupaciones antedichas, capaces de tomar parte en las reacciones de poliadición y de policondensación, son por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-n-butoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, feniltri-etoxisilano, feniltri-etoxisilano, fenilmetildietoxisilano y fenildimetilettoxisilano. Dichos alcoxisilanos orgánicamente modificados también se pueden emplear como tales.

35 Para el caso especial en que las piezas moldeadas y las capas nanoestructuradas de la presente invención deban tener propiedades hidrófobas y repelentes de la suciedad, así como una baja energía superficial, junto a los alcoxisilanos modificados orgánicamente también se pueden emplear otros silanos provistos de radicales alquilo fluorados, directamente unidos al silicio, de al menos 4 átomos de carbono (y con preferencia de al menos 3 átomos de flúor), de manera que, preferentemente, los átomos de carbono en posición α y β respecto al silicio no lleven ningún átomo de flúor, p.ej. (tridecaflúor-1,1,2,2-tetrahidrooctil)metildietoxisilano, (tridecaflúor-1,1,2,2-tetrahidrooctil)tri-etoxisilano, (heptadecaflúor-1,1,2,2-tetrahidrodecil)metildietoxisilano y (heptadecaflúor-1,1,2,2-tetrahidrodecil)tri-etoxisilano.

45 Naturalmente, los compuestos con grupos alcoxi hidrolizables usados en la presente invención, además de los silanos antedichos (sobre todo los de modificación orgánica), también pueden incluir otras sustancias distintas de los silanos. Son ejemplos de ellas los alcóxidos (preferentemente, con grupos alcóxido C₁₋₄) de aluminio, titanio, circonio, tántalo, niobio, estaño, cinc, wolframio, germanio y boro. Ejemplos concretos de tales sustancias son el sec.-butilato de aluminio, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, isopropóxido de circonio, propóxido de circonio, butóxido de circonio, metóxido de circonio, etóxido de tántalo, butóxido de tántalo, etóxido de niobio, butóxido de niobio, t-butóxido de estaño, etóxido de wolframio (VI), etóxido de germanio, isopropóxido de germanio y el di-t-butoxialuminotri-etoxisilano.

55 Especialmente en el caso de los alcóxidos más reactivos (p.ej. de Al, Ti, Zr, etc.) puede ser conveniente emplearlos en forma complejada, siendo complejantes adecuados p.ej. los ácidos carboxílicos insaturados y los compuestos de β -dicarbonilo, como p.ej. ácido metacrílico, acetilacetona y acetilacetato de etilo. Si se utilizan compuestos con grupos alcoxi hidrolizables, diferentes de los alcoxisilanos orgánicamente modificados, la relación molar entre los alcoxisilanos modificados orgánicamente y los compuestos diferentes de ellos es con preferencia de, como mínimo, 2:1, especialmente de, como mínimo, 5:1 y sobre todo de, como mínimo, 10:1.

60 Cuando en el procedimiento de la presente invención se usan los alcoxisilanos preferidos orgánicamente modificados, con agrupación capaz de tomar parte en una reacción de policondensación o de poliadición, es preferible incluir también en la correspondiente composición un componente iniciador, de manera que la relación molar del iniciador al grupo orgánico no supere generalmente la proporción 0,15:1.

65 Si p.ej. se utilizan silanos de la fórmula general (I) con grupos epoxi, como iniciadores son especialmente apropiados los imidazoles, las aminas, los anhídridos de ácido y los ácidos de Lewis. Si hay que emplear imidazoles, se prefiere sobre todo el 1-metilimidazol. Otros ejemplos preferidos de iniciadores de imidazol son el 2-metilimidazol y el 2-fenilimidazol. Ejemplos de iniciadores del grupo de las aminas primarias, secundarias y terciarias

son etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, 1,6-diaminohexano, 1,6-bis(dimetilamino)hexano, tetrametilendiamina, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano, ciclohexan-1,2-diamina, 2-(aminometil)-3,3,5-trimetilciclopentilamina, 4,4'-diaminociclohexilmetano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano, 1,8-diamino-p-mentano, 3-(aminoetil)-3,3,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina), piperazina, piperidina, urotropina, bis(4-aminofenil)metano y bis(4-aminofenil)sulfona. Las aminas empleadas como iniciadores también pueden estar funcionalizadas con silanos. Son ejemplo de ello el N-(2-aminoetil)-3-amino-propiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano y aminopropiltriethoxisilano. Adicionalmente se pueden usar aductos de aminas con trifluoruro de boro, como por ejemplo BF₃-etilamina. La reticulación orgánica también se puede efectuar con la ayuda de anhídridos de ácido (preferiblemente combinados con aminas terciarias) como los de los ácidos etilbicyclo[2.2.1]hepteno-2,3-dicarboxílico, hexahidronaftalendicarboxílico, ftálico, 1,2-ciclohexanodicarboxílico y también [3-(triethoxisilil)propil]succínico. Otros catalizadores, apropiados en este caso para reticular los grupos epoxi, son los alcóxidos (eventualmente hidrolizados) de aluminio, titanio y circonio, p.ej. Al(OC₂H₄OC₄H₉)₃, así como los ácidos orgánicos carboxílicos, p.ej. el propiónico.

En caso de usar silanos de la fórmula general (I) que dispongan de grupos (met)acrilato puede añadirse a la composición un catalizador usual de termopolimerización o un catalizador usual de fotopolimerización. Son ejemplos de catalizadores térmicos preferidos el azobisisobutironitrilo, los peróxidos de diacilo (p.ej. peróxido de dibenzofilo y peróxido de dilaurilo), los peroxidocarbonatos, los alquilperésteres, los peracetales, los peróxidos de alquilo o arilo, los peróxidos de cetona y los hidroperóxidos.

Naturalmente también pueden incluirse en la composición componentes orgánicos puros que reaccionan con los grupos reactivos de los silanos de la fórmula general (I) y que pueden producir así una reticulación adicional durante el endurecimiento. Por ejemplo, en el caso de emplear silanos con grupos reactivos de (met)acrilato, son reticulantes útiles, en concreto, el bisacrilato de bisfenol A, bismetacrilato de bisfenol A, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato y dimetacrilato de 2,2,3,3-tetrafluor-1,4-butanodiol, 1,5-diacrilato y dimetacrilato de 1,1,5,5-tetrahidroperfluoropentilo, diacrilato y dimetacrilato de hexafluorobisfenol A, 1,6-diacrilato y dimetacrilato de octafluorohexanodiol, 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(3-acriloxipropil)tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetrametildisiloxano y 1,3-bis(3-acriloxipropil)tetrametildisiloxano.

Si se quieren piezas moldeadas y capas nanoestructuradas con propiedades hidrófilas, a la composición de la presente invención se le pueden incorporar otros componentes que den lugar a tales propiedades. Para ello se pueden usar componentes que se unan a la matriz inorgánica mediante enlace covalente (p.ej. un componente con grupos hidroxilo libres, como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo) o un componente que se mueva libremente en la matriz (p.ej. un tensoactivo), o una combinación de ambos.

Las condiciones que se emplean en la presente invención para producir una hidrólisis (progresiva) de los compuestos con grupos alcoxi hidrolizables, o de los correspondientes precondensados, consisten preferentemente en la presencia de al menos 0,5 moles de H₂O por cada grupo alcoxi hidrolizable. Dicha cantidad de agua ya la suele aportar el sol. De no ser así, habría que añadirla por separado.

Incluso es mejor que esté presente un catalizador para la hidrólisis (y condensación) de los grupos alcoxi. Para tal fin se prefieren catalizadores ácidos, p.ej. ácidos (minerales) acuosos como p.ej. el HCl.

La relación cuantitativa de los materiales de partida empleados (sol y compuestos con grupos alcoxi hidrolizables) se elige con preferencia de manera que, en la pieza moldeada o en la capa final (tras el endurecimiento), el contenido en sólidos procedente del sol constituya del 1 hasta el 50% en peso y, sobre todo, del 5 hasta el 30% en peso de la pieza moldeada o de la capa.

El procedimiento de puesta en contacto del sol acuoso y/o alcohólico con los compuestos que contienen los grupos alcoxi hidrolizables, en condiciones que produzcan la hidrólisis de dichos compuestos, es conocido del especialista y se explica más detalladamente en los siguientes ejemplos. Tras eliminar el disolvente (alcohol) de la composición (lo cual conlleva en general que 10 hasta 80% y especialmente 20 hasta 50% de los iniciales grupos alcoxi hidrolizables experimenten una reacción de condensación), puede ser ventajoso para ciertos fines ajustar con agua la composición resultante a una viscosidad adecuada. La viscosidad de la composición es preferiblemente inferior a 5000 mPa·s, sobre todo para recubrimientos, especialmente inferior a 3000 mPa·s.

Para elaborar piezas moldeadas nanoestructuradas y sustratos provistos de capas nanoestructuradas, con la ayuda de la composición según la presente invención, ésta se introduce en un molde o se aplica sobre un sustrato y, a continuación, se realiza - eventualmente después de un secado previo a temperatura ambiente o ligeramente alta, sobre todo en caso de elaboración de capas - un endurecimiento térmico (y si es preciso, también un endurecimiento fotoquímico). Para elaborar las capas se pueden usar todos los métodos usuales de recubrimiento, p.ej. por inmersión, por chorreo, por medio de cilindros, por pulverización, con rasqueta, por centrifugación o por serigrafía.

La temperatura de endurecimiento, en general, está comprendida en el intervalo de 90°C hasta 300°C, sobre todo de 110°C hasta 200°C, dependiendo también de la estabilidad térmica del sustrato en el caso de la aplicación de capas.

ES 2 232 135 T3

Como ya se ha mencionado al principio, la composición según la presente invención es adecuada para recubrir diversos sustratos y en muchos casos se adhiere muy bien a ellos, incluso sin tratamiento superficial, y tiene una resistencia al rayado extraordinariamente alta. Los sustratos especialmente preferidos para la elaboración de capas son el vidrio, los plásticos opacos y transparentes y los metales. Ejemplos de plásticos adecuados son policarbonato, poli(met)acrilato, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietilentereftalato, polipropileno y polietileno, mientras que un sustrato metálico preferido es el aluminio.

Por tanto, las composiciones al alcance de la presente invención son adecuadas para una gran variedad de aplicaciones. Como ejemplo cabe mencionar las siguientes:

Recubrimiento para aumentar la resistencia al rayado y a la abrasión sobre:

- pinturas de acabado de objetos domésticos y medios de transporte
- piezas poliméricas transparentes y opacas
- sustratos metálicos
- sustratos cerámicos y vítreos

Recubrimiento para mejorar la resistencia a la abrasión y a la corrosión de metales nobles y no nobles:

- Mg: bloques de motor, monturas para gafas, aparatos deportivos, llantas, carcasas de engranajes
- Al: carrocerías de vehículos, llantas, placas de fachadas, muebles, intercambiadores de calor
- Acero: moldes para la fabricación de piezas, grifería
- Zn: construcción de tejados, armas de fuego, masas de aceleración de airbags
- Cu: herrajes para puertas, intercambiadores de calor, lavamanos

Recubrimientos para mejorar procesos de limpieza:

para ejemplos de esta aplicación véase patente DE-A-19544763.

Recubrimientos para mejorar el desmoldeo de las piezas y reducir su adherencia:

- cintas transportadoras metálicas y poliméricas
- calandras para reacciones de polimerización
- moldes para fabricar piezas de poliestireno
- antigraffiti sobre pinturas de acabado y fachadas

Recubrimientos antivaho:

- lunas de vehículos
- vidrios para gafas
- espejos (p.ej. de cuartos de baño, de retrovisores de vehículos y de cosmética)
- piezas ópticas (p.ej. espejos para espectroscopios y prismas para láser)
- elementos para encapsular (p.ej. carcasas de aparatos meteorológicos)

Recubrimientos para propiedades antirreflectantes:

- revestimientos poliméricos o de vidrio para indicadores (p.ej. tableros de instrumentos de vehículos, lunas de escaparates)

Recubrimientos para aplicaciones en la industria alimentaria:

- capas de barrera contra la difusión (para evitar la difusión de p.ej. gases, acetaldehído, iones de plomo o alcalinos, aromatizantes o saborizantes)

ES 2 232 135 T3

Recubrimiento de artículos de vidrio huecos:

- recubrimientos de botellas de bebidas, para aumentar la presión de rotura
- coloración de vidrio incoloro mediante un recubrimiento

Fabricación de piezas ópticas moldeadas y láminas autoportantes:

- vidrios de gafas nanocompuestos
- láminas de embalaje resistentes a rayado y abrasión

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la presente invención con más detalle. En todos ellos, el disolvente (etanol) liberado en la hidrólisis se eliminó hasta al menos el 95%.

Ejemplo 1

Se mezclaron 27,8 g (0,1 mol) de (3-glicidiloxipropil)trietoxisilano (GLYEO) con 27,8 g de sol de sílice (solución acuosa al 30% en peso de SiO₂, Levasil® 200S de la empresa Bayer). A continuación, la mezcla se agitó 5 horas a temperatura ambiente. Luego, el etanol liberado en la hidrólisis se eliminó por destilación (evaporador rotativo, temperatura máxima del baño 40°C). El residuo se mezcló con 1,11 g (0,005 mol) de N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (DIAMO) y se agitó una hora a temperatura ambiente.

Con el sistema obtenido se recubrieron placas de policarbonato y de aluminio y lentes CR-39. Las placas de policarbonato se trataron previamente por descarga en corona. Las placas policarbonato y de aluminio recubiertas se endurecieron 4 horas a 130°C, tras 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente. Las lentes CR-39 se endurecieron 4 horas a 90°C, después de 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se usaron 3,05 g (0,001 mol) de anhídrido [3-(trietoxisilil)propil] succínico (GF20). La medición de la resistencia a la abrasión de las placas de policarbonato recubiertas con esta composición dio en el ensayo de abrasión Taber (material del rodillo CS 10F, 1000 ciclos, carga del rodillo 500 g) una pérdida de luz difundida del 7%.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez del sol de sílice se usó una suspensión de bohemita (2,78 g de Disperal® P3 en 25 g de agua destilada).

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 3, pero en vez de DIAMO se usaron 3,78 g (0,01 moles) de Al(OEtOBu)₃ como catalizador.

Ejemplo 5

Se mezclaron 27,8 g (0,1 mol) de GLYEO con 27,8 g del sol de sílice descrito en el ejemplo 1. A continuación, la mezcla se agitó 5 horas a temperatura ambiente y seguidamente se eliminó, como en el ejemplo 1, el etanol liberado en la hidrólisis. El residuo se mezcló con 2,84 g (0,001 moles) de un sol que contenía TiO₂, abajo descrito, y se agitó una hora a temperatura ambiente.

Para preparar el sol que contenía TiO₂, se disolvieron 28,42 g (0,1 moles) de ortotitanato de tetraisopropilo (Ti(OiPr)₄) en 60 ml de isopropanol y se mezclaron con ácido clorhídrico concentrado en relación molar 1:1. Tras agitar 2 horas a temperatura ambiente, se eliminaron los componentes volátiles en el evaporador rotativo y el residuo se disolvió en 70 ml de agua.

Ejemplo 6

Se mezclaron 139,0 g (0,5 moles) de GLYEO con 62,4 g (0,3 moles) de tetraetoxisilano (TEOS). La mezcla reaccionante se mezcló con una suspensión de bohemita acidulada con HCl (12,82 g de polvo de bohemita nanométrica en 128,20 g de disolución de HCl 0,1 n) y se agitó 5 horas a la temperatura ambiente. El etanol liberado en la hidrólisis se eliminó por destilación, como en el ejemplo 1. Después se añadieron a la mezcla 3,78 g (0,001 moles) de Al(OEtOBu)₃ y seguidamente se agitó una hora a temperatura ambiente.

Con la composición así preparada se recubrieron unas placas de policarbonato pretratadas por descarga en corona y unas lentes CR-39 pretratadas con plasma, que luego se curaron térmicamente una hora a 130°C y 90°C respectivamente.

ES 2 232 135 T3

Ejemplo 7

Se mezclaron 29,0 g (0,1 moles) de 3-metacriloxipropiltrióxidosilano con 29,0 g del sol de sílice descrito en el ejemplo 1 y se agitó 16 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se combinó con 13,0 g (0,1 mol) de metacrilato de 2-hidroxietilo (como componente hidrófilo) y se agitó 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, el etanol liberado en la hidrólisis se eliminó de la mezcla reaccionante por destilación (tal como se describe en el ejemplo 1). A la mezcla reactiva concentrada se agregaron 0,48 g de peróxido de dibenzofl (1% molar respecto a los dobles enlaces).

La composición así preparada se aplicó sobre unas placas de poli(metacrilato de metilo) pretratadas por descarga en corona, que luego se curaron térmicamente 4 horas a 95°C.

Ejemplo 8

Se mezclaron y agitaron 55,6 g de 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano con 0,51 g de tridecaflúor-1,1,2,2-tetrahidrooctil-1-trióxidosilano. La mezcla resultante se combinó con 10,85 g de HCl 0,1 n (correspondiente a la cantidad estequiométrica de agua necesaria para hidrolizar los alcoxisilanos). Después de agitar 24 horas a temperatura ambiente se añadieron 55,6 g del sol de sílice descrito en el ejemplo 1 y se agitó 4 horas a temperatura ambiente. El alcohol liberado en la hidrólisis se eliminó en el evaporador rotativo, tal como se describe en el ejemplo 1 (cantidad destilada 26,4 g). A la mezcla se le añadieron 2,22 g de DIAMO y se agitó otra hora a temperatura ambiente.

Ejemplo 9

Se mezclaron 278,42 g de GLYEO y 54 g de HCl 0,1 n con 10 g de un producto de reacción de 3-isocianatopropiltrióxidosilano y polietilenglicol 600, agitando durante 5 horas, y se hidrolizaron conjuntamente. El etanol liberado en la prehidrólisis se eliminó en el evaporador rotativo (temperatura del baño 25°C, 30 - 40 mbar). A continuación, se incorporaron a esta mezcla, agitando, 926 g del sol de sílice descrito en el ejemplo 1 y luego se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Después se añadieron 11,12 g de DIAMO como iniciador y se agitó otra hora a temperatura ambiente. Entonces se agregaron, agitando fuertemente, 20 g de un tensioactivo no iónico a base de silicona.

Los sustratos de vidrio flotado recubiertos con la composición resultante se endurecieron durante 4 horas en la estufa a 130°C.

Ejemplo 10

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se usaron 1,32 g (0,005 moles) de trimetoxisililpropildietilentriamina (TRIAMO).

Ejemplo 11

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se usaron 0,74 g (0,01 moles) de ácido propiónico como iniciador.

Ejemplo 12

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se usaron 3,87 g (0,01 moles) de Al(OEtOBu)₃ como iniciador.

Ejemplo 13

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se usaron 0,41 g (0,005 moles) de 1-metilimidazol como iniciador.

Ejemplo 14

Se repitió el ejemplo 1, pero en vez de DIAMO se utilizaron 5,27 g (0,01 moles) de una mezcla, resultado de combinar 3-aminopropiltrióxidosilano (AMEO) con GF20, en relación molar 1:1, enfriando con hielo.

Ejemplo 15

Se repitió el ejemplo 6, pero en vez de la suspensión de bohemia acidulada con HCl se emplearon 95,5 g del sol de sílice descrito en el ejemplo 1 y se quintuplicó la cantidad de catalizador.

Con la composición resultante se recubrieron unas placas de policarbonato pretratadas por descarga en corona y unas lentes CR-39 pretratadas con plasma, que luego se curaron térmicamente una hora a 130°C y 90°C respectivamente.

Ejemplo 16

Se mezclaron 27,8 g (0,1 moles) de GLYEO con 13,5 g de HCl 0,1 n y se agitó 2 horas a temperatura ambiente. A esta mezcla prehidrolizada se le agregaron 27,8 g de un organosol (30% en peso de SiO₂ en isopropanol, Bayer PPL

ES 2 232 135 T3

6454-6456) y se agitó 5 horas a temperatura ambiente. A continuación, se eliminó por destilación el etanol liberado en la hidrólisis y también el disolvente isopropanol. El residuo se mezcló con 18,9 g de H₂O (pH 3,2). A continuación se añadieron 1,11 g de DIAMO (0,005 moles), agitando fuertemente, y se tuvo 1 hora en agitación a temperatura ambiente.

5

Con la composición resultante se recubrieron placas de policarbonato y de aluminio y también lentes CR-39. Las placas de policarbonato se trataron previamente por descarga en corona. Las placas policarbonato y de aluminio recubiertas se endurecieron 4 horas a 130°C, tras 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente. Las lentes CR-39 se endurecieron 4 horas a 90°C, tras 30 minutos a temperatura ambiente.

10

Ejemplo 17

Se mezclaron 139,0 g (0,5 moles) de GLYEO con 62,4 g (0,3 moles) de (TEOS) y luego estequiométricamente con ácido clorhídrico 0,1 n. La mezcla reaccionante se agitó 16 horas a temperatura ambiente. A continuación se eliminó por destilación el etanol liberado en la hidrólisis y en la condensación. La mezcla reaccionante concentrada se mezcló luego con una suspensión de bohemia acidificada con HCl (12,82 g de bohemia en polvo en 128,8 g de disolución de HCl 0,1 n) y se agitó 3 horas a temperatura ambiente. A la mezcla se le añadieron luego gota a gota 3,78 g (0,001 moles) de Al(OEtOBu)₃. El material de recubrimiento así preparado se agitó unas 4 horas más a temperatura ambiente.

15

20

Se recubrieron unas placas de policarbonato pretratadas por descarga en corona y unas lentes CR-39 pretratadas con plasma, que luego se curaron térmicamente una hora a 130°C y 90°C respectivamente.

Ejemplo 18

Se mezclaron 139,0 g (0,5 moles) de GLYEO con 62,4 g (0,3 moles) de (TEOS) y luego estequiométricamente con ácido clorhídrico 0,1 n. La mezcla reaccionante se agitó 16 horas a temperatura ambiente. A continuación se eliminó por destilación el etanol liberado en la hidrólisis y en la condensación. A la mezcla reaccionante concentrada se le añadió sol de sílice al 30% acidulado (ver ejemplo 1) y se agitó 3 horas a temperatura ambiente. A esta mezcla se le añadieron después gota a gota 18,9 g (0,05 moles) de Al(OEtOBu)₃. El material de recubrimiento así preparado se agitó unas 4 horas más a temperatura ambiente.

25

30

Se recubrieron unas placas de policarbonato pretratadas por descarga en corona y unas lentes CR-39 pretratadas con plasma, que luego se curaron térmicamente una hora a 130°C y 90°C respectivamente.

Ejemplo 19

Se mezclaron y agitaron 27,8 g (0,1 mol) de GLYEO con 0,51 g de fluorosilano (véase ejemplo 8; 1% molar respecto al GLYEO). La mezcla se combinó con 5,46 g de HCl 0,1 n, correspondiente a la cantidad estequiométrica de agua necesaria para hidrolizar los alcoxisilanos. A continuación, la mezcla se agitó 24 horas a temperatura ambiente. Luego se eliminó en el evaporador rotativo el alcohol liberado por la hidrólisis y la condensación. El residuo se mezcló con 3,87 g (0,01 moles) de Al(OEtOBu)₃ y 27,8 g de sol de sílice acidificado (véase el ejemplo 1) y se agitó 3 horas a temperatura ambiente.

40

Ejemplo 20

Se mezclaron y agitaron 27,8 g (0,1 mol) de GLYEO con 0,255 g de fluorosilano (véase ejemplo 8; 0,5% molar respecto al GLYEO). La mezcla se combinó con 5,43 g de HCl 0,1 n, correspondiente a la cantidad estequiométrica de agua necesaria para hidrolizar los alcoxisilanos. Tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente, se eliminó en el evaporador rotativo el alcohol liberado por la hidrólisis. La cantidad evaporada de unos 13 g corresponde aproximadamente a un 95%. El residuo se dispersó con una suspensión de bohemia (2,78 g de Disperal® P3 en 25 ml de una solución de ácido clorhídrico 0,1 n), se mezcló con 1,89 g (0,005 moles) de Al(OEtOBu)₃ y se agitó una hora a temperatura ambiente.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para elaborar una composición destinada a la preparación de piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, el cual comprende la puesta en contacto de un sol acuoso y/o alcohólico de un compuesto de un elemento escogido entre el silicio y los metales de los grupos principales y secundarios, con compuestos provistos de grupos alcoxi hidrolizables que incluyen al menos un alcoxisilano orgánicamente modificado o un precondensado derivado del mismo, en condiciones que producen la hidrólisis (continua) de dichos compuestos; y la subsiguiente eliminación del alcohol formado y eventualmente presente desde el inicio; **caracterizado** porque se elimina tal cantidad del alcohol, que su contenido residual en la composición no supera el 20% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, la cantidad de alcohol eliminado es la que, junto a la cantidad total de alcohol eventualmente existente desde el comienzo, corresponde como mínimo al 30% en peso y, especialmente, como mínimo, al 50% en peso del alcohol que teóricamente se puede formar por la hidrólisis de todos los grupos alcoxi presentes desde el inicio.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el cual, una vez eliminado el alcohol, se añade agua a la composición para ajustar una viscosidad adecuada.

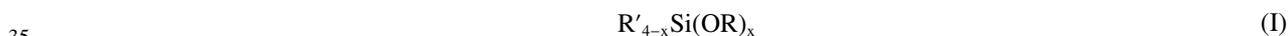
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea un sol acuoso.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual, los compuestos que constituyen el sol son derivados de al menos un elemento escogido entre el silicio y los metales de los grupos principales tercero y cuarto y de los grupos secundarios tercero a quinto del sistema periódico, sobre todo de Si, Al, Sn, Ti o Zr.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual, los compuestos que constituyen el sol son, como mínimo, un (hidr)óxido, un sulfuro, un seleniuro o un fosfato, sobre todo un (hidr)óxido.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual, el sol es de SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , TiO_2 y/o ZrO_2 .

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual, el alcoxisilano modificado orgánicamente incluye al menos un compuesto de fórmula general (I):



en la cual los radicales R representan grupos hidrocarbonados eventualmente sustituidos de 1 hasta 8 átomos de carbono; los radicales R', iguales o distintos entre sí, representan respectivamente un grupo hidrocarbonado eventualmente sustituido de 1 a 20 átomos de carbono, y x es igual a 1, 2 ó 3.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual los radicales R representan grupos alquilo C_{1-4} , sobre todo metilo y etilo, x es 2 ó 3, sobre todo 3, y el radical R' o al menos uno de ellos está provisto de una agrupación capaz de sufrir una reacción de poliadición o de policondensación.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual, la agrupación capaz de experimentar una reacción de poliadición o de policondensación es un grupo epoxi o un enlace múltiple carbono-carbono preferiblemente activado, sobre todo un grupo (met)acrilato.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el o como mínimo uno de los radicales R' es un grupo ω -glicidoxi-alquilo C_{2-6} o un grupo ω -(met)acriloxi-alquilo C_{2-6} .

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual se añade a la composición un catalizador para la reacción de poliadición o de policondensación.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual, las condiciones que conducen a una hidrólisis (progresiva) de los compuestos con grupos alcoxi hidrolizables incluyen la presencia de (a) al menos 0,5 moles de H_2O por cada grupo alcoxi hidrolizable y (b) un catalizador preferentemente ácido para la reacción de hidrólisis.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual se utiliza tal cantidad de sol que, en la pieza de moldeo acabada o en la capa acabada, el contenido de sol sólido constituye el 1 al 50% en peso y, sobre todo, el 5 al 30% en peso de la pieza moldeada o de la capa.

15. Composición para elaborar piezas moldeadas y capas nanoestructuradas, que puede obtenerse mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Procedimiento para elaborar piezas moldeadas nanoestructuradas y sustratos provistos de capas nanoestructuradas, por el cual, una composición preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14

ES 2 232 135 T3

(a) se introduce en un molde; o

(b) se aplica sobre un sustrato; y

5 a continuación se realiza un endurecimiento térmico y, si es preciso, además, un endurecimiento fotoquímico.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el cual el sustrato es de vidrio, de plástico o de metal.

10 18. Piezas moldeadas nanoestructuradas y sustratos provistos de capas nanoestructuradas, que pueden obtenerse mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17.

19. Uso de las piezas moldeadas nanoestructuradas y de los sustratos provistos de capas nanoestructuradas según la reivindicación 18 para aplicaciones ópticas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65