

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 227**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/02 (2006.01)

C08L 83/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06126485 .9**

96 Fecha de presentación: **19.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1935929**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **Proceso sol-gel para producción de películas protectoras para sustratos polímeros**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1- 11
45128 Essen , DE

72 Inventor/es:
Fregonese, Daniele y
Costa, Fulvio

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 377 227 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

Proceso sol-gel para producción de películas protectoras para sustratos polímeros

El objeto de la invención es un proceso para la preparación de películas hidrófobas transparentes sobre sustratos.

5 Los materiales plásticos, tales como policarbonato (PC) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) se utilizan actualmente en muchas áreas de aplicación tales como automóviles, construcciones, instrumentos electrónicos, faros, y techos solares, entre otras.

El desarrollo ulterior de sus posibilidades para entrar en nuevos mercados se ve dificultado por la falta de dureza superficial y resistencia a la abrasión.

10 Otros usos de los materiales polímeros, tales como vidriados, paneles arquitectónicos decorativos y espejos, se ven limitados también debido a esta falta de resistencia a la abrasión. En este sentido, se ha dedicado una gran cantidad de trabajo al desarrollo de recubrimientos para resolver este problema; por ejemplo, se ha propuesto utilizar recubrimientos resistentes al rayado, tales como soluciones que contienen sílice y composiciones de polímeros fluorados de ácido polisilícico. Pero estos materiales han encontrado sólo un uso comercial limitado debido a que son difíciles de aplicar, deficientes en resistencia a la humedad o costosos (patente EE.UU. No. 3.986.997).

15 Además, dichos estudios conciernen a películas transparentes en la región UV, de modo más particular para longitud de onda mayor, próxima a 287 nm que causa una rotura de los enlaces carbonato acompañada por liberación de monóxido de carbono y dióxido de carbono y despolimerización del sustrato. La radiación ultravioleta procedente del sol puede alcanzar la superficie de un sustrato recubierto con un recubrimiento transparente a la radiación ultravioleta y hacer que el mismo se degrade. Como resultado, el recubrimiento protector pierde adhesión y comienza a descascarillarse a medida que el artículo se disgrega por la acción de la intemperie.

20

Otro enfoque es el propuesto por Ward Brown, de Rohm & Haas Corp., patente US 2003/0134949 que describe el uso de alcoxisilanos autooxidables. Tales alcoxisilanos refuerzan la resistencia a la intemperie de los objetos de plástico y sin embargo no proporcionan suficiente estabilidad a la radiación.

25 Una composición de recubrimiento transparente y resistente a la abrasión se describe en la patente US 4.500.669 que consiste en una dispersión coloidal de metales, aleaciones, sales y óxidos, pero no proporciona solución al deterioro causado por la radiación UV.

Muy pocos autores han intentado combinar técnicas sol-gel y estabilidad ultravioleta con objeto de obtener sistemas de recubrimiento que sean al mismo tiempo resistentes a la abrasión y estables a la radiación ultravioleta.

30 Por otra parte, está claro que sería un apareamiento perfecto disponer de un recubrimiento vítreo que combine las excelentes propiedades del vidrio tales como conductividad eléctrica y estabilidad térmica (v.g. policarbonato, $T_g = 145^\circ\text{C}$) con protección a la radiación ultravioleta.

El objeto de la invención es un proceso para fabricar un recubrimiento vítreo e hidrófobo sobre sustratos de material plástico tales como policarbonato, poli(metacrilatos de metilo) y poliolefinas entre otros.

35 La tecnología utilizada es la técnica sol-gel ya descrita en la patente anterior WO 2004/007384, de la misma Solicitante.

Las técnicas sol-gel para fabricación de recubrimientos consisten en fabricar una suspensión en medio alcohólico por mezcla de los componentes a la temperatura ambiente y dejar que la suspensión se gelifique en condiciones controladas, seguido finalmente por un paso de secado que podría considerarse como un paso de curado.

40 En realidad, éste es un procedimiento muy general dado que cualquier tipo de recubrimiento requiere un proceso de preparación específico, es decir, composición de la suspensión, aplicación de la suspensión sobre el sustrato (técnicas de inmersión o pulverización o recubrimiento por centrifugación), condiciones de gelificación (T) y el procedimiento de secado, evaporación del disolvente, T de curado, y velocidad de secado.

45 La bibliografía describe el uso de recubrimientos basados en técnicas sol-gel para varios soportes, pero la industrialización de tales métodos se ha considerado siempre como problemática debido a la alta temperatura requerida para el curado; véanse por ejemplo las patentes 6.017.389, 6.130.152 y la patente Italiana NO98 A00004.

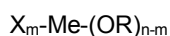
El objeto de la invención es un método para fabricar recubrimientos hidrófobos basados en sol-gel con propiedades de resistencia a la abrasión y estabilidad ultravioleta que requiere condiciones suaves para la fabricación y la aplicación sobre el sustrato.

50 El objeto de la invención es un proceso para la preparación de películas hidrófobas transparentes sobre sustratos, que comprende los pasos siguientes:

- preparación de una solución en un disolvente de uno o más alcóxidos correspondientes a la fórmula:



- 5 donde Me es silicio; n es la valencia de Me;
X es R o R₁, siendo R₁ igual o diferente de R,
m es cero o un número entero igual a o menor que 3;
R y R₁ son radicales hidrocarbonados con un número de átomos de carbono igual a o menor que 12;
- 10 - hidrólisis de la solución obtenida en presencia de un catalizador;
- adición de un agente hidrófobo
- adición opcional de un compuesto con propiedades absorbentes de la radiación ultravioleta
- adición opcional de un agente hidrófobo
- adición opcional eventual de un agente antiestático y reductor de la reflectancia
- adición opcional de un compuesto con propiedades fotocatalíticas
- 15 - adición opcional de un polímero como agente espesante
- adición opcional de un compuesto con propiedades antibacterianas
- deposición del sol sobre el sustrato de interés
- secado y curado finales del recubrimiento.
- 20 La solución obtenida por hidrólisis de una solución en un disolvente inorgánico de uno o más alcóxidos que responden a la fórmula (I) puede ser una solución coloidal estable.
- El alcóxido puede seleccionarse entre tetrametilortosilano, tetraetilortosilano, tetraetoxiortosilato, tetrapropilortosilatos, tetrabutilortosilato, etiltriortosilano, metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano o una mezcla de los mismos.
- 25 La solución de alcóxido en la que el disolvente orgánico puede seleccionarse entre acetona, tetrahidrofurano, dioxano y etanol. La concentración de la solución puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 10 y 55% en peso.
- El compuesto con propiedades absorbentes de la radiación ultravioleta puede seleccionarse del grupo de los benzotriazoles, las s-triazinas, las oxanilidas, los salicilatos, las hidroxibenzofenonas, los benzoatos y los α-cianoacrilatos y moléculas inorgánicas del grupo TiO₂ y ZnO. El mismo puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 0,7 y 8% en peso.
- 30 El compuesto con agente hidrófobo puede ser un tetrafluorooctiltriortosilano. El mismo puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 0,1 y 6 en peso.
- El compuesto con propiedades antiestáticas y reductoras de la reflectancia puede seleccionarse del grupo de óxido de estaño, óxido de indio, óxido de antimonio y estaño y óxido de titanio. El mismo puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 0,1 y 5% en peso.
- 35 El polímero con propiedades espesantes puede seleccionarse del grupo de poliestireno, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polietilenglicol con peso molecular comprendido entre 300 y 12.000. El porcentaje puede estar comprendido entre 0,5% y 10%, más preferiblemente entre 2 y 5% en peso.
- El compuesto con propiedades fotocatalíticas pueden seleccionarse del grupo de dióxido de titanio y óxido de cinc. El mismo puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 0,5% y 7% en peso.
- 40 El compuesto con propiedades antibacterianas puede ser AgO. El mismo puede encontrarse en un porcentaje comprendido entre 0,05 y 5 en peso.
- La solución o mezcla de alcóxidos en el disolvente puede estar comprendida entre 20% y 60% en peso.
- La hidrólisis del alcóxido puede analizarse por adición de una cantidad controlada de agua.
- La ratio molar H₂O/Me puede estar comprendida entre 0,3 y 6, preferiblemente entre 1,5 y 3.
- 45 El catalizador puede ser un ácido seleccionado entre los ácidos minerales y los ácidos orgánicos que tienen Ka comprendido entre 0,1 y 3.
- La temperatura de secado puede estar comprendida entre 60 y 200°C.
- El proceso concierne a la preparación de un sol en solución de uno o más alcóxidos que tienen la fórmula:



- 50 donde Me es silicio, n es la valencia de Me,
X es R₁ u OR₁, donde R₁ es igual o diferente de R,

y m es un número entero seleccionado entre cero o un número entero igual o inferior a 3,

R y R1 son restos hidrocarbonados con longitud de cadena de átomos de carbono hasta 12.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que el alcóxido es miscible en disolventes tales como tetrahidrofurano, acetona y etanol.

5 De acuerdo con la invención, se emplean un agente hidrófobo y un aditivo funcional para modificar químicamente las superficies. Los agentes hidrófobos utilizados convencionalmente en la técnica pueden ser agentes basados en silicio que incluyen siloxano, silano o silicio; agentes hidrófobos basados en F tales como fluorosilanos, fluoroalquilsilanos (FAS), politetrafluoretileno, politrifuoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), o compuestos funcionales fluoroalquilados, siendo el agente hidrófobo preferido Dynasil F8261, suministrado por Degussa AG de Alemania).

10 Después de ello, la hidrólisis se inicia por adición de una solución acuosa de un ácido. La reacción de hidrólisis es exotérmica, y por esta razón la temperatura se eleva varios grados, siendo el aumento sensiblemente dependiente del tamaño de la carga y las condiciones de hidrólisis. Cuando se alcanza la temperatura máxima, se añade el filtro UV orgánico a la carga bajo agitación.

15 Tan pronto como se ha preparado la solución, se aplica la misma a un sustrato, por ejemplo, por un método de recubrimiento de inmersión o recubrimiento por centrifugación.

20 Al contrario del proceso descrito en la patente US 6.017.389 ya citada, la solución obtenida no se mantiene a reflujo durante 1,5 horas, sino que se agita simplemente unos cuantos minutos, después de lo cual la ratio molar TEOS:etanol es siempre mayor que 1,2, mientras que en la patente citada es inferior. En la misma patente se reivindica que la capa porosa de sílice se obtiene en un proceso de dos pasos que conciernen a dos disolventes diferentes. El proceso que los inventores exponen en esta memoria es también diferente del que se ha consignado en la patente US 3.986.997 (ejemplo 6), en la cual se expone un proceso de pasos múltiples para fabricación del sol utilizando una ratio molar TEOS/etanol mayor que 1, mientras que los autores sugieren utilizar más etanol que TEOS.

El filtro UV mencionado podía ser cualquiera de los derivados hidrobenczenofenona, hidroxibenzotriazol o hidroxil-fenil-triazina de EP 0 818 450.

25 Después de ello se realiza el paso de gelificación que es catalizado por ácidos orgánicos o inorgánicos.

La deposición del sol sobre el sustrato puede realizarse inmediatamente después de la hidrólisis o un poco más tarde, inmediatamente antes que tenga lugar la gelificación.

El sustrato puede ser cualquier polímero conocido.

30 En una forma preferida de la invención, el sustrato puede seleccionarse del grupo de policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(ftalato de etileno), ABS, CR39 o nailon.

El sustrato preferido puede ser policarbonato (PC), poliestireno o poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

35 El paso final es el curado o secado del sol ya sobre la superficie del sustrato. Es importante que la temperatura de curado sea mayor que 70°C, preferiblemente 80 a 120°C. El curado puede realizarse o bien en un horno en el que se inyecta aire con alta eficiencia, o bajo lámparas IR o en cualquier método industrial utilizado para curado de recubrimientos de polímero, en el cual la temperatura debe adaptarse al sustrato. A saber, para PMMA es mejor tener 80°C, mientras que para PC es mejor tener 110°C.

La formulación está fijada en términos generales por la altura de la capa a obtener. Para el PC, el espesor es 800 nm, mientras que para PMMA es 500 nm.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Un matraz de 1 litro con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 261,8 g de etanol y 197,28 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil (TEOS).

A la temperatura ambiente y bajo agitación constante e intensa, se añaden luego muy lentamente 39,72 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C.

45 La solución así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre placas rectangulares de policarbonato (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

ES 2 377 227 T3

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	F	72	Falla	23,0

La estabilidad química de la placa de policarbonato recubierta frente a acetato de butilo, acetona y tetrahidrofurano se mantiene inalterada cuando se compara con el policarbonato sin recubrimiento.

- 5 La dureza se mide de acuerdo con el método ASTM D336 utilizando una serie de lápices con dureza diferente desde 8B (el más blando) a 8H (el más duro).

La adhesión del recubrimiento se evaluó por el test de adhesión a rejilla basado en JIS K5400. Una cuadrícula de rejilla de sección cien se cortó sobre la superficie recubierta. Se aplicó cinta adhesiva a la rejilla, y se retiró luego bruscamente (en dirección vertical a la superficie). "Pasa" significa que no se observa deterioro alguno, e inversamente, "falla" significa al menos una sección deteriorada.

10

La rugosidad de la superficie se determina por medio del perfilómetro Taylor Mod. 222.

La estabilidad química del material recubierto del policarbonato recubierto se comprueba por inmersión de la placa en disolvente puro y la comprobación visual de si el disolvente ha cambiado el aspecto de la superficie. Disolventes testados: acetona, acetato de butilo y tetrahidrofurano.

- 15 El policarbonato sin recubrimiento no es estable en estos disolventes.

Ejemplo 2

Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 254,17 g de etanol y 191,53 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil (TEOS).

- 20 A la temperatura ambiente y bajo agitación constante, se añaden luego muy lentamente 39,72 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuvin 1130 Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutil-fenil]-ácido propiónico-poli(etilenglicol)-300-éster, suministrado por Ciba.

- 25 La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre placa rectangular de policarbonato (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	3H	9	Pasa	12,6

La estabilidad química de la placa de policarbonato recubierta frente a acetato de butilo, acetona y tetrahidrofurano está mejorada en comparación con la placa de policarbonato sin recubrimiento. El policarbonato recubierto bajo inspección visual no cambiaba el aspecto de la superficie.

- 30 Ejemplo 3

Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 261,09 g de etanol, 176,79 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil A (TEOS) y 11,34 g de dietoxifenilsilano suministrado por Degussa AG de Alemania bajo el nombre comercial Dynasil 9265.

A la temperatura ambiente y bajo agitación constante, se añaden luego muy lentamente 40,78 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C.

- 5 La mezcla así obtenida se aplica luego mediante el recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de policarbonato (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	H	70	Pasa	18,0

La estabilidad química de la placa de policarbonato recubierta frente a acetato de butilo, acetona y tetrahidrofurano se mantiene inalterada en comparación con la placa de policarbonato sin recubrimiento.

Ejemplo 4

- 10 Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 253,48 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil A (TEOS) y 11,01 g de trietoxifenilsilano suministrado por Degussa AG de Alemania bajo el nombre comercial Dynasil 9265.

- 15 A la temperatura ambiente y bajo agitación constante, se añaden luego muy lentamente 39,59 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuvil 1130 Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutilfenil]-ácido propiónico-poli(etilenglicol)-300-éster, suministrado por Ciba.

La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de policarbonato (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	4H	8	Pasa	9,6

- 20 La estabilidad química de la placa de policarbonato recubierta frente a acetato de butilo, acetona y tetrahidrofurano está mejorada en comparación con la placa de policarbonato sin recubrimiento. El policarbonato recubierto bajo inspección visual no cambiaba el aspecto de la superficie.

Ejemplo 5

- 25 Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 253,48 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil A (TEOS) y 11,01 g de trietoxifenilsilano suministrado por Degussa AG de Alemania bajo el nombre comercial Dynasil 9265.

- 30 A la temperatura ambiente y bajo agitación constante se añaden luego muy lentamente 39,59 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuvil 1130, Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutilfenil]-ácido propiónico-poli(etilenglicol) 300-éster, suministrado por Ciba.

- 35 La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	21	NA	17,5
Policarbonato con recubrimiento	4H	3	Pasa	12

La estabilidad química de la placa de PMMA recubierta frente a diclorometano está mejorada en comparación con la placa de PMMA sin recubrimiento. Bajo inspección visual, La placa de poli(metacrilato de metilo) recubierta no cambiaba el aspecto de la superficie.

5 Ejemplo 6

Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 250,98 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil A (TEOS) y 11,01 g de trietoxifenilsilano suministrado por Degussa AG de Alemania bajo el nombre comercial Dynasil 9265 y 2,5 g de Dynasil F8261 (tetrafluorooctiltrietoxisilano) suministrado por Degussa AG.

- 10 A la temperatura ambiente y bajo agitación constante, se añaden luego muy lentamente 39,59 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuvin 1130, Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutilfenil]-ácido propiónico-polietilenglicol) 300-éster, suministrado por Ciba.

- 15 La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de policarbonato (PC) (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	2H	11	Pasa	6,1

- 20 La estabilidad química de la placa de percarbonato recubierta frente a acetato de butilo, acetona y tetrahidrofurano está mejorada en comparación con la placa de percarbonato sin recubrimiento. Bajo inspección visual, el policarbonato recubierto no cambiaba el aspecto de la superficie.

Ejemplo 7

- 25 Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 250,98 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil A (TEOS), 11,01 g de trietoxifenilsilano suministrado por Degussa AG de Alemania bajo el nombre comercial Dynasil 9265 y 2,5 g de óxido de estaño (ITO)

A la temperatura ambiente y bajo agitación constante, se añaden luego muy lentamente 39,59 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuvin 1130, Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutilfenil]-ácido propiónico-polietilenglicol) 300-éster, suministrado por Ciba.

- 30 La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de policarbonato (PC) (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7

Policarbonato con recubrimiento	H	11	Pasa	21
---------------------------------	---	----	------	----

El recubrimiento obtenido tiene un aspecto poroso y se caracteriza por propiedades antirreflectantes tales como una reflectancia mínima medida en el intervalo de 450-750 nm.

Ejemplo 8

5 Un matraz de 1 l con fondo redondo que contiene una varilla de agitación magnética se carga con 254,17 g de etanol y 191,53 g de tetraetoxisilano suministrado por Degussa AG bajo el nombre comercial Dynasil (TEOS).

A la temperatura ambiente y bajo agitación constante se añaden luego muy lentamente 39,72 g de HCl 1M. El aumento de temperatura debido a la reacción de hidrólisis es de 20°C. Cuando la temperatura alcanza el máximo, se añaden a la solución 14,56 g de Tinuyl 1130, Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tercbutilfenil]-ácido propiónico-poli(etilenglicol) 300-éster, suministrado por Ciba, con una solución constituida por 14 g de THF más 14 g de poliestireno.

10

La mezcla así obtenida se aplica luego por recubrimiento de inmersión (velocidad de inmersión 0,39 cm/s) sobre una placa rectangular de policarbonato (10 cm de longitud, 15 cm de anchura, 0,3 cm de espesor). La placa se seca luego durante 12 horas a 120°C en un horno. La placa así obtenida se ha sometido a tests de caracterización:

	Dureza conforme al método ASTM	Transmitancia a 300 nm (%)	Test de adhesión a rejilla	Rugosidad superficial RA (nm)
Policarbonato sin tratar	F	71	NA	25,7
Policarbonato con recubrimiento	H	9	Pasa	11

15

El espesor del recubrimiento es 3 micrómetros, mientras que la misma formulación sin polímero tiene un espesor de 0,8 micrómetros (véase el ejemplo 3).

Basándose en los resultados obtenidos, se puede deducir que la formulación básica de recubrimiento con disolvente, TEOS y ácido puede mejorarse notablemente en cuanto a eficiencia, por adición del filtro UV o el etoxisilano modificado.

20

Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que ambos componentes actúan como plastificantes, haciendo menos frágil el recubrimiento vítreo.

En el Ejemplo 6 se ha incluido también el Dynasil F8261 como agente para mejor efecto hidrófobo.

Estos recubrimientos son útiles en una diversidad de sustratos; aquí se han incluido únicamente PC y PMMA, pero en realidad el proceso es adecuado también, sin limitación del alcance de esta invención, para polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno), acrilonitrilobutadienoestireno (ABS), alilidiglicolcarbonato (CR39) y nailon.

25

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para la preparación de películas hidrófobas transparentes sobre sustratos con los pasos siguientes:

- preparación de una solución en un disolvente de uno o más alcóxidos correspondientes a la fórmula:

5



donde Me es silicio; n es la valencia de Me;

X es R o R1, siendo R1 igual o diferente de R,

10 m es cero o un número entero igual a o menor que 3;

R y R1 son radicales hidrocarbonados con un número de átomos de carbono igual a o menor que 12;

- hidrólisis de la solución obtenida en presencia de un catalizador;

- adición de un agente hidrófobo;

- adición opcional de un compuesto con propiedades absorbentes de la radiación ultravioleta;

15 - adición opcional eventual de un agente antiestático y reductor de la reflectancia;

- adición opcional de un compuesto con propiedades fotocatalíticas;

- adición opcional de un polímero como agente espesante;

- adición opcional de un compuesto con propiedades antibacterianas;

- deposición del sol sobre el sustrato de interés;

20 - secado y curado finales del recubrimiento.

2.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente hidrófobo es tetrafluorooctiltrietoxi-silano.

3.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el alcóxido se selecciona de tetrametil-ortosilano, tetraetilortosilano, tetraetoxiortosilicato, tetrapropilortosilicato, etiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, o una mezcla de los mismos.

25

4.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la solución en disolvente orgánico del alcóxido se selecciona de acetona, tetrahidrofurano, dioxano y etanol.

5.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto con propiedad absorbente de la radiación ultravioleta se selecciona del grupo de benzotriazoles, las s-triazinas, las oxanilidas, los salicilatos, las hidroxibenzofenonas, los benzoatos y los α -cianoacrilatos y moléculas inorgánicas del grupo TiO₂ y ZnO.

30

6.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto con propiedades antiestáticas y reductoras de la reflectancia se selecciona del grupo de óxido de estaño, óxido de indio, óxido de antimonio y estaño y óxido de titanio.

35

7.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el polímero con propiedades espesantes se selecciona del grupo de poliestireno, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) y polietilenglicol con peso molecular comprendido entre 300 y 12.000.

8.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto con propiedades fotocatalíticas se selecciona del grupo de dióxido de titanio y óxido de cinc.

40

9.- Proceso para la preparación de películas transparentes de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto con propiedades antibacterianas es AgO.

10.- Proceso para la preparación de películas de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la solución o mezcla de alcóxidos en el disolvente está comprendida entre 20% y 60% en peso.

45

11.- Proceso para la preparación de películas de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la hidrólisis del alcóxido se realiza por adición de una cantidad controlada de agua.

12.- Proceso para la preparación de películas de acuerdo con la reivindicación 12 donde la ratio molar H₂O/Me está comprendida entre 0,3 y 6.

13.- Proceso para la preparación de películas de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el catalizador es un ácido seleccionado de ácidos minerales y ácidos orgánicos con Ka comprendido entre 0,1 y 3.

50

14.- Proceso para la preparación de películas de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la temperatura de secado está comprendida entre 60 y 200°C.