

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 557**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/14** (2006.01)

**C08F 230/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2010** **E 10771878 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013** **EP 2493993**

54 Título: **Revestimiento protector de superficie y métodos de uso del mismo**

30 Prioridad:

**28.10.2009 US 607413**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.02.2014**

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.  
(100.0%)  
260 Hudson River Road  
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**LIAO, WEN P.;  
MORDHORST, STEVEN R. y  
TAN, LAI N.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 441 557 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

Revestimiento protector de superficie y métodos de uso del mismo

5 **Campo**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento protector flexible resistente al rayado y a artículos revestidos que usan las mismas. Más particularmente, se refiere a composiciones de revestimiento duro termomoldeable que son adecuadas para su uso en aplicaciones de termoformado exigentes. La presente invención también se refiere a métodos de procesamiento de composiciones de revestimiento duro termomoldeable.

**Antecedentes**

Los materiales termoplásticos transparentes han reemplazado al vidrio en numerosas aplicaciones. A modo de ejemplo, los productos hechos de materiales termoplásticos transparentes incluyen el acristalamiento para edificios, o para vehículos de transporte público, tales como trenes, autobuses y aviones, lentes para gafas y otros instrumentos ópticos, y similares. Mientras que los compuestos termoplásticos son más ligeros y más resistentes a la rotura que el vidrio, su resistencia a la abrasión es relativamente baja. Habitualmente, incluso con un uso normal en presencia de polvo, en contacto con sustancias abrasivas, materiales de limpieza, y la exposición a la intemperie, estos plásticos transparentes se pueden rayar o arañar. Esta carencia de dureza superficial y de resistencia a la abrasión restringe drásticamente el uso de los materiales termoplásticos transparentes.

Existe un considerable cuerpo tecnológico que aborda los medios de revestimiento de materiales termoplásticos transparentes para mejorar la resistencia a la abrasión de estos materiales. Por ejemplo, se han desarrollado revestimientos formados a partir de mezclas de sílice, tales como sílice coloidal o gel de sílice, y silanos hidrolizables en un medio de hidrólisis para impartir resistencia al arañado. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.708.225, 3.986.997, 3.976.497, 4.368.235, 4.324.712, 4.624.870 y 4.863.520 describen tales composiciones y se incorporan por referencia en el presente documento en su totalidad.

Mientras que estas composiciones de revestimiento pueden ser útiles para impartir resistencia al rayado, son habitualmente rígidas tras el curado. Por lo tanto, el doblado o el cambio de forma de las láminas de plástico revestidas con estas composiciones conduce a menudo a microrroturas. Por esta razón, los revestimientos duros comerciales actuales se usan habitualmente sobre materiales termoplásticos planos o artículos preformados. Sin embargo, existe una gran necesidad en la industria de fabricar artículos resistentes al rayado mediante termoformado de láminas termoplásticas con un revestimiento duro aplicado previamente, es decir, aplicar un revestimiento duro a una primera lámina plástica, a continuación calentar la lámina hasta su temperatura de ablandamiento y posteriormente forzar el material caliente contra los contornos de un molde mediante técnicas mecánicas o neumáticas. Esto es especialmente válido para aplicaciones que implican formas complejas de revestimiento en las que los procesos de revestimiento convencionales presentan dificultades para aplicar la laca de forma uniforme y cubrir completamente todas las superficies.

Se han realizado numerosos intentos en la industria del revestimiento para mejorar la flexibilidad de los revestimientos duros. Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.159.206 desvela un método de mejora de la flexibilidad por incorporación de unidades de dialquilsiloxano mediante la condensación conjunta de silano difuncional para reducir la densidad de reticulación de la composición de revestimiento. Sin embargo, la distribución del silano difuncional es aleatoria y no se puede controlar fácilmente. Además, esta referencia no desvela ningún mecanismo para aliviar el estrés causado por la termomoldeo. Por lo tanto, el rendimiento de resistencia a la intemperie de los revestimientos que se desvelan en la patente puede ser menor de lo deseado dado que se conoce que el estrés reduce la resistencia a la intemperie del revestimiento.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 4.914.143 desvela la mejora en la flexibilidad de los revestimientos usando sílice coloidal que tiene un tamaño de partícula no superior de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 nanómetros. Mientras que tales composiciones de revestimiento pueden proporcionar flexibilidad limitada para las aplicaciones de termomoldeo más suaves, todavía no son adecuadas para las aplicaciones más exigentes, por ejemplo, las aplicaciones que requieren que las partes se doblen en radios de curvatura más pequeños. Sin embargo, el empleo de sílice coloidal con un tamaño de partícula pequeño también causa que el revestimiento duro sea menos resistente a la abrasión y al rayado de lo que cabría desear.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 4.368.235 desvela composiciones de revestimiento preparadas por hidrólisis de un alquiltrialcoxisilano o ariltrialcoxisilano en una dispersión acuosa de sílice coloidal y adición al producto de hidrólisis resultante de un siloxano oligomérico lineal funcionalmente terminado. Sin embargo, la mejora de flexibilidad de los revestimientos es moderada, de modo que la composición de revestimiento que se desvela en la patente '235 puede no ser adecuada para aplicaciones de termomoldeo exigentes.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 7.482.062 desvela una composición de revestimiento de silicona que comprende una resina de silicona que se obtiene por condensación cohidrolítica de (A) un compuesto de

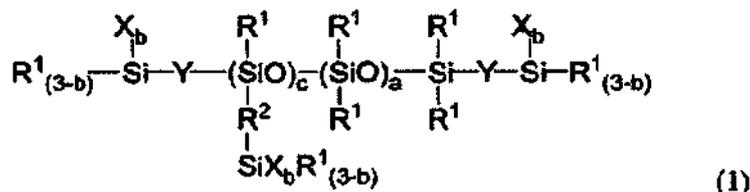
organosilicio, y (B) un alcoxisilano y/o (C) un compuesto de organosilicio que contienen flúor. La patente '062 no desvela ninguno de los parámetros necesarios para preparar las composiciones de revestimiento desveladas adecuadas para su uso en aplicaciones que involucren técnicas de termomoldeo.

El documento de Patente US 2003/212197 desvela una composición de organopolisiloxano curable a temperatura ambiente que comprende un organopolisiloxano ramificado que tiene radicales específicos en las cadenas laterales o en las cadenas laterales y los extremos del polímero, sílice ahumada, un organooxisilano o un condensado hidrolítico parcial del mismo, y un catalizador de condensación y se cura en un producto elastomérico.

Por lo tanto, se entiende que todavía existe la necesidad de una composición de revestimiento mejorada que sea adecuada para aplicaciones de termomoldeo exigentes. La presente invención proporciona una respuesta a esta necesidad.

### Sumario

En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento adecuada para proporcionar un revestimiento duro termomoldeable que comprende: (A) al menos un oligómero que contiene silano seleccionado entre el grupo que consiste en: (i) un compuesto que tiene la fórmula general (1)



en la que cada aparición de R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; cada aparición de R<sup>2</sup> es independientemente un alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; cada aparición de Y es independientemente un oxígeno o R<sup>2</sup>; a es un número entero entre 0 y 30; b es 2 o 3 y c es un número entero entre 0 y 6, y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo;

(ii) un copolímero de CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>C(O)OR<sup>1</sup> y CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>C(O)OR<sup>2</sup>SiX<sub>d</sub>R<sup>1</sup><sub>(3-g)</sub>, en los que cada aparición de R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; cada aparición de R<sup>2</sup> es independientemente un alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; y d es 1, 2 o 3; y las combinaciones de los mismos;

(B) al menos un silano que tienen la fórmula general (2): R<sup>3</sup><sub>e</sub>SiX<sub>(4-e)</sub> (2) en la que cada aparición de R<sup>3</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cada aparición de X es un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; e es 0, 1 o 2 y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo;

(C) óxido metálico; y

(D) catalizador de condensación;

en la que los componentes (A), (B) y (C) se condensan hidrolíticamente en presencia del componente (D) para conseguir una proporción de T<sup>3</sup> con respecto a T<sup>2</sup> de 0,3 a 2,5.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento adecuada para proporcionar un revestimiento duro termomoldeable que comprende: los componentes (A)-(D) como se han definido anteriormente, y un absorbente de UV que es capaz de condensarse conjuntamente con al menos uno de los componentes (A)-(C); en la que los componentes (A), (B), (C) y (E) se condensan hidrolíticamente en presencia del componente (D) para conseguir una proporción de T<sup>3</sup> con respecto a T<sup>2</sup> de 0,3 a 2,5.

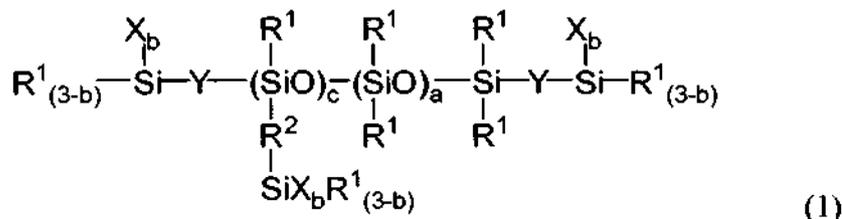
En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un artículo que tiene al menos una superficie revestida con las composiciones de revestimiento duro de la presente invención. La composición de revestimiento se puede curar para proporcionar un revestimiento curado flexible que posee dureza, resistencia al rayado, resistencia a la rotura y resistencia a la intemperie. De forma ventajosa, el revestimiento curado tiene una T<sub>g</sub> por debajo de 150 °C y exhibe menos de un 20 % de variación de opacidad después de 500 ciclos de ensayo de abrasión de Taber de acuerdo con ASTM D1044. Además, el revestimiento tiene más de un 5 % de tensión y no exhibe ninguna rotura o deslaminación después de que el artículo revestido experimente vibración o carga de tensión cíclica, por ejemplo, más de un 0,34 % de tensión de compresión o tracción.

El artículo de la presente invención es adecuado para su uso en aplicaciones de acristalamiento, o aplicaciones para ventanas en las que el revestimiento se puede usar con fines de control térmico. El artículo también se puede usar como cubierta para células solares. Cuando se usa en aplicaciones de acristalamiento, el artículo cumple la norma

ANSI Z26.1 para aplicaciones de acristalamiento de automoción igual o menor que los requisitos AS2.

### Descripción detallada

- 5 En una realización de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento adecuada para proporcionar un revestimiento duro termomoldeable que contiene: (A) al menos un oligómero que contiene silano seleccionado entre el grupo que consiste en: (i) un compuesto que tiene la fórmula general (1)



- 10 en la que cada aparición de  $\text{R}^1$  es independientemente un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  o arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ; cada aparición de  $\text{R}^2$  es independientemente un alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aciloxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alquenoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o hidróxido; cada aparición de Y es independientemente un oxígeno o  $\text{R}^2$ ; a es un número entero entre 0 y 30; b es 2 o 3 y c es un número entero entre 0 y 6, y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo; (ii) un copolímero de  $\text{CR}^1\text{R}^1=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$  y  $\text{CR}^1\text{R}^1=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{OR}^2\text{SiX}_d\text{R}^1_{(3-d)}$ , en los que cada aparición de  $\text{R}^1$  es independientemente un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , o arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ ; cada aparición de  $\text{R}^2$  es independientemente un alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aciloxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alquenoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o hidróxido; y d es 1, 2 o 3; y combinaciones de los mismos;

- 20 (B) al menos un silano que tienen la fórmula general (2):  $\text{R}^3_e\text{SiX}_{(4-e)}$  (2) en la que cada aparición de  $\text{R}^3$  es independientemente un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_8$  o arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , cada aparición de X es un átomo de halógeno, alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aciloxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alquenoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o hidróxido; y e es 0, 1 o 2, y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo;
- (C) óxido metálico; y
- 25 (D) catalizador de condensación;

en la que los componentes (A), (B) y (C) se condensan hidrolíticamente en presencia del componente (D) para conseguir una proporción de  $\text{T}^3$  con respecto a  $\text{T}^2$  de 0,3 a 2,5.

- 30 Como se usa en el presente documento, "alquilo" incluye grupos alquilo lineal, ramificado y cíclico. Los ejemplos específicos y no limitantes de alquilos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo e isobutilo.

Como se usa en el presente documento, "alquileo" incluye cualquier grupo alquileo lineal, ramificado, o cíclico que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Algunos ejemplos representativos no limitantes de alquileos incluyen vinilo, propenilo, alilo y metalilo.

35 En el presente documento, "arilo" significa un grupo no limitante de cualquier hidrocarburo aromático del que se ha retirado un átomo de hidrógeno. Un arilo puede tener uno o más anillos aromáticos, que pueden estar condensados, o conectados por enlaces sencillos u otros grupos. Los ejemplos específicos y no limitantes de arilos incluyen, pero no se limitan a, toliilo, xililo, fenilo y naftalenilo.

40 En el presente documento, "alquileo" significa un alquileo alifático ramificado o no ramificado saturado; de forma ilustrativa, un grupo funcional alcanodiilo. Ejemplos de grupos alquileo son 1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, y 1-metil-1,2-etanodiilo.

45 Los grupos alcoxi tienen su significado habitual y pueden incluir, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi y benciloxi.

50 "Aciloxi" significa un radical univalente  $\text{R-COO-}$ , derivado de un ácido carboxílico tal como acetoxi  $\text{CH}_3\text{COO-}$ . Preferentemente, R es un hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

"Alquenoxi" significa un radical alcohólico alifático ramificado o no ramificado insaturado tal como  $-\text{O-CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{O-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , y  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ .

55 "Condensado hidrolíticamente" significa que uno o más componentes de la composición de revestimiento se hidrolizan en primer lugar, seguido de la reacción de condensación con los propios componentes u otros componentes hidrolizados y/o sin hidrolizar de la composición de revestimiento.

El presente documento,  $T^3/T^2$  significa la abundancia relativa de  $RSi^*(OSi)_3$  ( $T^3$ ) frente a  $RSi^*(OSi)_2OR'$  ( $T^2$ ) en los que R es un radical alifático saturado o insaturado o un radical aromático, y R' es H, un radical alifático saturado o insaturado o un radical aromático. Un mayor valor de  $T^3/T^2$  indica un mayor grado de condensación. Cuando R es un grupo alquilo, se pueden medir los desplazamientos químicos de  $T^2$  y  $T^3$  en aproximadamente -58 y -67 ppm, respectivamente, por RMN  $^{29}Si$ . Cuando R es un grupo vinilo o arilo, los desplazamientos químicos para  $T^2$  y  $T^3$  son de aproximadamente -68 y -77 ppm, respectivamente.

El componente (A) de la composición de revestimiento puede ser un oligómero que contiene silano seleccionado entre el grupo que consiste en un oligómero basado en silicona que tiene la fórmula (1), un oligómero basado en un compuesto orgánico, y las combinaciones de los mismos. En una realización, el componente (A) es un oligómero basado en silicona. El oligómero basado en silicona puede ser lineal cuando c es cero, o ramificado cuando c es mayor que 0. Preferentemente, el oligómero basado en silicona tiene una longitud de cadena que es lo suficientemente larga para proporcionar la flexibilidad necesaria a la composición curada, pero no demasiado larga para perjudicar la compatibilidad del oligómero con otros componentes de la composición de revestimiento. En relación con la fórmula (1), preferentemente, R' es un alquilo  $C_1-C_5$  y X es un alcoxi  $C_1-C_4$  y a está entre 1 y 6.

El oligómero basado en un compuesto orgánico, que se usa sólo o en combinación con un compuesto de fórmula (1) como componente (A), es un copolímero del monómero (A):  $CR^1R^2=CR^1C(O)OR^1$  y del monómero (B):  $CR^1R^2=CR^1C(O)OR^2SiX_dR^1_{(3-d)}$ , en los que d es 1, 2 o 3 y  $R^1$ ,  $R^2$  y X son los mismos que se han definido anteriormente en relación con la fórmula (1).

El monómero (A) es preferentemente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de etilo, metacrilato de butilo o acrilato de butilo, más preferentemente metacrilato de metilo o acrilato de metilo. El monómero (B) preferente es gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano o gamma-metacriloxipropilmetildimetoxisilano. La proporción del monómero (A) con respecto al monómero (B) es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 y preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 18. El copolímero se puede preparar mediante polimerización por radicales en presencia de un iniciador adecuado con calor o irradiación ultravioleta u otro método que sea conocido por un experto en la materia.

El componente (B) de la composición de revestimiento duro puede ser un silano que tiene la fórmula general  $R^3_eSiX_{(4-e)}$  (2), en la que cada aparición de  $R^3$  es independientemente un alquilo  $C_1-C_8$ , alqueno  $C_2-C_8$  o arilo  $C_6-C_{20}$ , cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi  $C_1-C_6$ , aciloxi  $C_1-C_6$ , alquenoxi  $C_1-C_6$  o hidróxido; y e es 0, 1 o 2. En una realización preferente,  $R^3$  es un alquilo  $C_1-C_5$ , y X es un grupo alcoxi  $C_1-C_6$ . Los ejemplos representativos y no limitantes del componente (B) incluyen metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, hexiltrimetoxisilano, hexiltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, y feniltriethoxisilano.

El componente (C) de la composición de revestimiento es un óxido metálico, que incluye, pero no se limita a, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de circonio, óxido de antimonio, óxido de indio, óxido de hierro, óxido de titanio dopado con óxido de hierro y/o óxido de circonio, óxidos de tierras raras, y las mezclas y óxidos complejos de los mismos. También se pueden usar dispersiones coloidales de tales óxidos metálicos en forma de polvo. Como alternativa, los óxidos metálicos en forma de polvo se pueden dispersar en las composiciones de revestimiento de silicona.

El óxido metálico preferente es sílice coloidal. Las dispersiones acuosas de sílice coloidal que se pueden utilizar en la presente invención tienen un tamaño medio de partícula que varía de 2-150 nm y preferentemente de 5-30 nm. Tales dispersiones se conocen en la técnica; y las que están disponibles en el mercado incluyen, por ejemplo, las que tienen los nombres comerciales LUDOX<sup>®</sup> (DuPont), SNOWTEX<sup>®</sup> (Nissan Chemical), y BINDZIL<sup>®</sup> (Akzo Nobel) y NALCOAG<sup>®</sup> (Nalco Chemical Company). Tales dispersiones están disponibles en forma de hidrosoles ácidos y básicos.

En la presente invención se puede usar sílice coloidal tanto ácida como básica. La sílice coloidal que tiene un bajo contenido alcalino proporciona una composición de revestimiento más estable y, por lo tanto, es preferente. La sílice coloidal particularmente preferente incluye NALCOAG<sup>®</sup> 1034A, comercializada por Nalco Chemical Company y SNOWTEX<sup>®</sup> 040, SNOWTEX<sup>®</sup> OL-40 comercializadas por Nissan Chemical.

El componente (D) de la composición de revestimiento es un catalizador de condensación que estimula la condensación de los componentes completa o parcialmente hidrolizados (A), (B) y (C) de la composición de revestimiento. El catalizador de curado no se limita de forma particular. Preferentemente, el componente (D) es un catalizador de curado térmico de carboxilato de tetrabutilamonio de fórmula (3):  $[(C_4H_9)_4N]^+ [OC(O)-R]^-$ , en la que R se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos aromáticos que contienen aproximadamente de 6 a 20 átomos de carbono. En realizaciones preferentes, R es un grupo que contiene aproximadamente de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, e isobutilo. A modo de ejemplo, son catalizadores de fórmula (3) acetato de tetra-n-butilamonio (TBAA), formiato de tetra-n-butilamonio, benzoato de tetra-n-butilamonio, 2-etilhexanoato de tetra-n-butilamonio, p-etilbenzoato de tetra-n-butilamonio, y propionato de tetra-n-butilamonio. En términos de

eficacia e idoneidad para la presente invención, los catalizadores de condensación preferentes son acetato de tetra-n-butilamonio y formiato de tetra-n-butilamonio, siendo el más preferente acetato de tetra-n-butilamonio.

La composición de la presente invención también puede incluir tensioactivos como agentes de nivelación. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados tales como FLUORAD de 3M Company de St. Paul, Minn., y poliéteres de silicona con la designación Silwet® y CoatOSil® disponibles en Momentive Performance Materials, Inc. de Albany, NY y BYK disponible en BYK Chemie USA de Wallingford, CT.

La composición también puede incluir absorbentes de UV tales como benzotriazoles. Los absorbentes de UV preferentes son los que son capaces de condensarse conjuntamente con silanos. Tales absorbentes de UV se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.863.520, 4.374.674, 4.680.232, y 5.391.795 que se incorporan por referencia en el presente documento en su totalidad. Ejemplos específicos incluyen 4-[gamma-(trimetoxisilil)propoxil]-2-hidroxi benzofenona y 4-[gamma-(trietoxisilil)propoxil]-2-hidroxi benzofenona y 4,6-dibenzoil-2-(3-trietoxisililpropil) resorcinol. Cuando se usan los absorbentes de UV preferentes que son capaces de condensarse conjuntamente con silanos, es importante que el absorbente de UV se condense conjuntamente con otras especies reactivas mediante la mezcla a conciencia de la composición de revestimiento antes de aplicarse a un sustrato. La condensación conjunta del absorbente de UV evita la pérdida de rendimiento del revestimiento causada por la lixiviación de los absorbentes de UV libres al entorno durante la exposición a la intemperie.

La composición también puede incluir antioxidantes tales como fenoles impedidos (por ejemplo, IRGANOX® 1010 de Ciba Specialty Chemicals), colorantes (por ejemplo, verde de metileno, azul de metileno y similares), cargas y otros aditivos.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden preparar por mezcla de los componentes (A)-(C), seguido de la condensación hidrolítica, que involucra la hidrólisis de los componentes (A) y (B) y la condensación del componente (C) con los componentes hidrolizados (A) y (B). Se permite la condensación adicional de la mezcla en presencia del componente (D).

En una realización, el componente (A) se mezcla en primer lugar con el componente (B), un disolvente, y opcionalmente un catalizador de hidrólisis para proporcionar una mezcla. A continuación, se añade el componente (C) lentamente a la mezcla mientras se mezcla. La mezcla se continúa durante unas pocas horas, y a continuación se añaden el componente (D) y aditivos opcionales tales como agentes de nivelación para permitir la condensación adicional de la mezcla. Después de que el grado de condensación alcance el nivel deseado, se pueden ajustar el pH y el contenido sólido de la mezcla para proporcionar una composición de revestimiento de la presente invención.

Los absorbentes de UV se pueden incorporar a la composición de revestimiento en cualquier momento durante la reacción de condensación hidrolítica. Cuando se usa un absorbente de UV que es capaz de condensarse conjuntamente con silanos, la mezcla de este absorbente de UV con los componentes (A) y (B) al principio del proceso permite que se condense conjuntamente por completo con los demás componentes reactivos.

Los disolventes usados para la reacción de condensación hidrolítica son habitualmente alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, metoxipropanol, etilenglicol, dietilenglicol butil éter, o las combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar otros disolventes orgánicos miscibles en agua tales como acetona, metil etil cetona, etilenglicol monopropil éter, y 2-butoxi etanol. Habitualmente, estos disolventes se usan en combinación con agua.

La temperatura de la reacción de hidrólisis se mantiene generalmente en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C, y preferentemente por debajo de 40 °C. Como regla general, cuanto mayor es el tiempo de reacción permitido para la hidrólisis, mayor es la viscosidad final.

Si fuera necesario, puede estar presente un catalizador de hidrólisis durante el proceso de hidroxilación. En una realización, el catalizador de hidrólisis es un ácido. Ácidos adecuados incluyen los ácidos clorhídrico, acético, cloroacético, cítrico, fenilacético, fórmico, propiónico, glicólico, malónico, toluenosulfónico, y oxálico. El catalizador se puede usar sin diluir o en forma de una solución acuosa.

En una realización, se forman *in situ* silanoles,  $R^3Si(OH)_3$  y  $(HO)_2Si(R^1)O(Si(R^1)_2O)_aOSi(R^1)(OH)_2$ , como resultado de la mezcla de los correspondientes organotrialcóxidos silanos y oligómeros de silicona terminados en diacetoxi con la dispersión acuosa de sílice coloidal. Los grupos funcionales alcoxi y aciloxi, tales como metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, acetoxi y similares generan el grupo funcional hidroxilo después de la hidrólisis y liberan el alcohol y el ácido carboxílico correspondientes, tales como metanol, etanol, isopropanol, n-butanol o ácido acético.

Después de generar los sustituyentes hidroxilo de estos silanoles, comienza una reacción de condensación para formar enlaces silicio-oxígeno-silicio. Esta reacción de condensación no es exhaustiva. Los siloxanos producidos retienen una cantidad de grupos hidroxilo unidos a silicio, que es la razón por la que el polímero es soluble en la mezcla de disolventes agua-alcohol. Este condensado parcialmente soluble se puede caracterizar como un polímero de siloxanol que tiene grupos hidroxilo unidos a silicio y unidades repetitivas -SiO-.

Para preparar una composición de revestimiento adecuada para aplicaciones de termomoldeo, es importante controlar la reacción para asegurar que no todos los grupos hidrolizables o hidroxilo del organosilano se condensan hidrolíticamente. La condensación se lleva a cabo normalmente en presencia de un catalizador. El grado de condensación se caracteriza por la proporción  $T^3/T^2$ . Las proporciones  $T^3/T^2$  adecuadas están en el intervalo de 0,3 a 2,5, preferentemente de 0,3 a 2,0. Cuando la proporción es demasiado baja, los revestimientos no son humectables y por lo tanto opacos o no son lo suficientemente flexibles para aplicaciones de termomoldeo exigentes. Cuando la proporción es demasiado alta, los revestimientos son menos resistentes al rayado y a la abrasión. La proporción  $T^3/T^2$  se puede monitorizar mediante RMN  $^{29}\text{Si}$ . Una proporción  $T^3/T^2$  alta indica un alto nivel de condensación.

Después de que la proporción  $T^3/T^2$  alcance el valor deseado, se ajusta habitualmente el contenido de sólidos de las composiciones de revestimiento por adición de alcohol a la mezcla de reacción. Los alcoholes adecuados incluyen los alifáticos inferiores, por ejemplo, los que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, alcohol butílico, alcohol t-butílico, metoxi propanol y similares, o las mezclas de los mismos. Un sistema de disolvente, es decir, una mezcla de agua y alcohol, contiene de forma preferente aproximadamente un 20-75 % en peso del alcohol para asegurar que el condensado parcial sea soluble.

Opcionalmente, se pueden incluir en menores cantidades disolventes polares miscibles en agua, tales como alcohol de diacetona, o butil cellosolve, habitualmente no más de un 20 % en peso del sistema de disolvente.

Después del ajuste con el disolvente, las composiciones de revestimiento de la presente invención contienen preferentemente un 10-50 % en peso de sólidos, lo más preferentemente un 20 % en peso de la composición total. La parte sólida no volátil de la formulación de revestimiento es una mezcla de sílice coloidal y del condensado parcial de silanol. En las composiciones de revestimiento preferentes del presente documento, el condensado parcial está presente en una cantidad de un 40-75 % en peso de sólidos totales, estando presente la sílice coloidal en una cantidad de un 25-60 % en peso basada en el peso total de los sólidos en el cosolvente de alcohol/agua.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención tienen preferentemente un pH en el intervalo de 4 a 7 y lo más preferentemente de 5 a 6. Después de la reacción de condensación hidrolítica, puede ser necesario ajustar el pH de la composición para que caiga dentro de estos intervalos. Para aumentar el valor de pH son preferentes bases volátiles, tales como hidróxido de amonio. Para disminuir el valor de pH son preferentes ácidos volátiles, tales como ácido acético y ácido fórmico.

Como alternativa, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden preparar por adición posterior del oligómero del componente (A) a una composición de revestimiento duro térmico de silicona, tal como AS4000, AS4700, y SHC5020 de Momentive Performance Materials, Inc. de Albany, NY. Cuando se escoge este método de preparación, es importante dar tiempo para que los restos de silano de los oligómeros se condensen conjuntamente con la mezcla parcialmente condensada de la composición de revestimiento duro de silicona. El pH de la mezcla resultante se puede ajustar adicionalmente. También puede ser necesaria una cantidad apropiada de un disolvente o disolventes para ajustar el contenido en sólidos.

Las composiciones de revestimiento duro de la presente invención se pueden revestir adecuadamente sobre un sustrato tal como plástico o una superficie metálica con o sin el uso de una imprimación. Ejemplos de tales plásticos incluyen materiales poliméricos orgánicos sintéticos, tales como polímeros acrílicos, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo); poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno); poliamidas, poliimidaz, copolímero de acrilonitrilo-estireno, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, cloruro de polivinilo, o polietileno.

Se hace mención especial a los policarbonatos, tales como los policarbonatos conocidos como resina de policarbonato LEXAN<sup>®</sup>, disponibles en SABIC Innovative Plastics, incluyendo paneles transparentes hechos de tales materiales. Las composiciones de la presente invención son especialmente útiles como revestimientos protectores de las superficies de tales artículos.

Una vez que la composición de revestimiento de la presente invención se reviste sobre un sustrato, se deja que se seque por retirada de cualquier disolvente, por ejemplo, por evaporación, proporcionando de ese modo un revestimiento seco.

La composición de revestimiento se puede curar posteriormente a una temperatura de 160 °C a 180 °C para proporcionar un revestimiento curado. Como alternativa, la composición de revestimiento se puede curar previamente antes de que esté completamente curada. En una realización, tanto el revestimiento curado previamente como el revestimiento curado tienen una  $T_g$  de menos de 150 °C.

Si se desea un proceso de termomoldeo, es ventajoso curar previamente la composición de revestimiento. En una etapa de curado previo, el revestimiento secado con aire se somete a una temperatura ligeramente elevada con un tiempo de exposición relativamente corto para proporcionar un revestimiento curado previamente. Se ha descubierto sorprendentemente que un curado previo apropiado evita las microrroturas durante la termomoldeo mientras que se mantiene el rendimiento de resistencia a la abrasión del revestimiento. En comparación, cuando el revestimiento se

cura completamente con las condiciones de curado habituales durante 1 hora o superior a 125 °C, el revestimiento se rompe durante las aplicaciones de termomoldeo.

5 Se pueden determinar las condiciones de curado previo adecuadas al someter los artículos revestidos a diversas temperaturas de curado previo con diversas duraciones, y a continuación termomoldear las partes de 100 °C a 300 °C durante 5 a 30 minutos, preferentemente de 150-180 °C durante 5 a 30 minutos. Se seleccionan las condiciones optimizadas en las que las partes termofomadas no tienen ninguna microrrotura mientras que al mismo tiempo exhiben una resistencia a la abrasión de Taber superior. Una vez que el sustrato revestido se ha curado previamente en tales condiciones, el sustrato tendrá un revestimiento que es lo suficientemente duro para proporcionar una integridad mecánica y una resistencia a la abrasión suficientes para la manipulación normal, pero aún es lo suficientemente flexible para permitir que la lámina revestida se pueda cortar, estampar, o termomoldear en formas predeterminadas sin que se produzcan roturas o fisuras en el revestimiento.

15 Las condiciones de curado previo adecuadas dependen de las composiciones de revestimiento. Unas condiciones de curado previo referentes son calentar el sustrato revestido de 50 a 100 °C durante 10 a 60 minutos. Las condiciones de curado previo más preferentes son calentar el sustrato revestido de 60 a 90 °C durante 10 a 60 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos.

20 Para las aplicaciones de termomoldeo, después de la etapa de curado previo, el sustrato revestido se enfría en primer lugar a temperatura ambiente, y a continuación se calienta hasta un punto establecido, por ejemplo, de 160 °C a 180 °C, mediante cualquier medio conocido por un experto en la materia, tal como mediante el uso de un horno. Una vez se ha alcanzado el punto establecido, el sustrato con el revestimiento duro se moldea a continuación para proporcionar un artículo que tiene un revestimiento curado.

25 La presente invención se puede usar en numerosas aplicaciones. Dado que el revestimiento curado exhibe una alta flexibilidad y es capaz de estirarse en un alto grado, la composición es útil en productos de película de revestimiento duro hechos de materiales termoplásticos tales como policarbonato, metacrilato de polimetilo, tereftalato de polietileno, polipropileno, polietileno, poliestireno, etc. Tales películas de revestimiento duro pueden encontrar usos en aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a, tratamientos de control térmico para ventanas y películas de reflector solar usadas en concentradores solares para aplicaciones de exterior y productos electrónicos y electrodomésticos de consumo para aplicaciones de interior.

35 Los sustratos termoplásticos e imprimaciones habituales, que también son habitualmente materiales de naturaleza termoplástica, poseen un coeficiente de expansión térmica (CTE) mucho mayor que los revestimientos duros altamente reticulados. Cuando un sustrato revestido se somete a un cambio de temperatura, se crea una tensión entre el sustrato termoplástico o la imprimación y el revestimiento duro debido a la diferencia de CTE. La tensión causada por el desajuste de CTE genera a menudo microrroturas que, a su vez, a menudo crean fallos catastróficos en la exposición a la intemperie. El aumento de flexibilidad del revestimiento duro de acuerdo con la presente invención proporciona un mejor ajuste del CTE entre el revestimiento duro y las imprimaciones o los materiales termoplásticos subyacentes y, a su vez, minimizan las microrroturas mientras se exponen a la intemperie.

45 El aumento de flexibilidad también puede encontrar aplicaciones en el acristalamiento de objetos que experimentan constantes vibraciones tales como ventanas y parabrisas de automóviles, cuerpos de automóvil, techos corredizos, parabrisas y cuerpos de motocicletas, barcos, y aviones, etc.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no se pretende que limiten la presente invención tal como se desvela y se reivindica en el presente documento. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius a menos que se indique de forma explícita lo contrario.

## 50 Ejemplos

A continuación se dará una breve descripción de los ensayos utilizados en algunos o todos los siguientes ejemplos.

55 A menos que se describa lo contrario, las láminas revestidas se prepararon por aplicación de las composiciones de revestimiento que se especifican en los ejemplos posteriores sobre una cara de láminas de policarbonato de 5 o 10 milésimas de pulgada (0,127 a 0,254 mm) que tienen un ancho de aproximadamente 2 pulgadas (50 mm) y una longitud de aproximadamente 10 pulgadas (254 mm) para las medidas de flexibilidad o paneles de policarbonato de 1/8 de pulgada (3,175 mm) que tienen un ancho de aproximadamente 4 pulgadas (101,6 mm) y una longitud de aproximadamente 6 pulgadas (152,4 mm) para la evaluación de la abrasión de Taber. Los revestimientos se curaron posteriormente.

Medida del espesor del revestimiento:

65 El espesor de las películas curadas se midió usando un analizador de película delgada Filmetrics F20 calibrado con una muestra BK-7.  
Tensión (flexibilidad)

Para someter los revestimientos a diferentes tensiones de doblado, las láminas revestidas se envolvieron alrededor de diversos tubos de metal que tienen un radio ("r") que varía de 1,6 mm a 11 mm. A continuación se examinaron los revestimientos para descubrir microrroturas. Para los revestimientos en los que no se observó ninguna rotura, la tensión se calculó basándose en la fórmula  $Tensión = 100 \% \cdot h / r$  usando el espesor ("h") del revestimiento y el valor de r más pequeño posible del tubo metálico. Los mayores valores de tensión indican una mejor flexibilidad.

Medida de la abrasión de Taber:

La abrasión de Taber se midió de acuerdo con ASTM D-1044 usando un equipo Abraser 5130 de Taber Industries con una rueda CS-10F y 500 g de carga. La resistencia a la abrasión se determinó mediante el cambio de opacidad después de ciclos de Taber predeterminados. La opacidad se midió con un equipo BYK Gardner Haze-Gard Plus. Una baja variación de opacidad indica una buena resistencia a la abrasión.

### 15 Ejemplo 1. Revestimiento duro flexible hecho con un oligómero orgánico que contiene silano

Se cargó un recipiente con 120 g de revestimiento duro de silicona AS 4000 (Momentive Performance Materials Inc., un condensado parcial de metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, e hidroxibenzofenona sililada con agua y cosolventes alcohólicos) y 120 g de SS4179 (Momentive Performance Materials Inc., copolímero de metacrilato de metilo y metacriloxipropiltrimetoxisilano de metilo en ácido acético). Se añadieron posteriormente mientras se mezclaban una pequeña cantidad de catalizador térmico (0,101 g, solución de catalizador TBAA que contiene un 40 % de acetato de tetrabutilamonio en agua) y 2,67 g de absorbente de UV sililado, 4-[gamma-(trietoxisilil)propoxil]-2-hidroxi benzofenona (SHBP). El pH de la mezcla se ajustó a continuación con 0,5 g de solución acuosa 0,7 M de hidróxido de amonio para proporcionar una composición de revestimiento.

El revestimiento se revistió sobre una película de policarbonato de 5 milésimas de pulgada (0,127 mm) y una lámina de policarbonato de 1/8 de pulgada (3,175 mm) y se curaron 125 °C durante 1 hora para las medidas de tensión y abrasión de Taber. También se revistió solamente AS4000 sobre una película de policarbonato con fines comparativos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 1, la adición de SS4179 mejora la flexibilidad del revestimiento como indica el aumento de la tensión mientras que al mismo tiempo mantiene la resistencia a la abrasión de Taber.

### 35 Ejemplos 2 y 3. Composiciones de revestimiento duro más flexibles hechas con un oligómero que contiene silano

Se siguió el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1 excepto en que se usaron tipos diferentes de revestimiento duro de silicona, AS4010 (un condensado parcial de metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, y dibenzoresorcinol sililado con agua y cosolventes alcohólicos, disponible en Momentive Performance Materials Inc.) y absorbente de UV, 4,6-dibenzoil-2-(3-trietoxisililpropil)resorcinol (SDBR). Además, se usó ácido acético para ajustar el pH. Las cantidades exactas de los componentes se muestran En la Tabla 1.

Se aplicaron los revestimientos a películas de policarbonato de 5 milésimas de pulgada (0,127 mm) y láminas de policarbonato de 1/8 de pulgada (3,175 mm) y se curaron a 125 °C durante 1 hora para medir la tensión y la resistencia a la abrasión. También se revistió solamente AS4010 con fines comparativos. Los resultados se muestran en la Tabla 1. De nuevo, mientras que la abrasión de Taber se mantuvo en gran medida sin cambios, aumentó la flexibilidad de los revestimientos que contenían SS4179.

Tabla 1.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	AS4000	AS4010
AS4000	120				
AS4010		120	180		
SS4179	120	120	90		
Solución de catalizador TBAA	0,101	0,101	0,076		
SHBP	2,67				
33,3 % de SDBR en metoxipropanol		8,86	10,30		
Ácido acético		9,5	7,3		

## ES 2 441 557 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	AS4000	AS4010
Hidróxido de amonio acuoso 0,7 M	0,5				
Total	243,2	258,5	287,7		
Espesor de revestimiento, micrómetros	5,12	3,58	4,92	4,88	5,39
Tensión, %	5,2	6,6	4,2	2,3	2,2
Resistencia a la abrasión de Taber					
Opacidad inicial	0,42	0,67	0,47	0,7	0,72
Variación de opacidad después de 100 ciclos	1,26	2,4	1,16	0,82	0,73
Variación de opacidad después de 500 ciclos	1,67	2,76	1,28	1,91	2,25
Adhesión a policarbonato*	5B			0B	0B

\* Adhesión medida de acuerdo con ASTM D3359.

### **Ejemplos 4 - 12. Composiciones de revestimiento duro termomoldeable**

- 5 En la Tabla 2 se muestran más composiciones de revestimiento de acuerdo con la presente invención y su rendimiento. Todos los revestimientos de los ejemplos 4-12 se curaron a 88 °C durante 1 h.

Tabla 2.

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
AS4000				20	30	40			
AS4700 <sup>1</sup>	20	30	40						
AS4010							20	30	40
SS4179	20	15	10	20	15	10	20	15	10
Solución de catalizador TBAA	0,375	0,56	0,75	0,375	0,56	0,75	0,375	0,56	0,75
total	40,4	45,6	50,8	40,4	45,6	50,8	40,4	45,6	50,8
Tensión, %	5,2	4,2	3,7	4,2	3,7	3,7	> 9 %	> 9 %	6,6
Resistencia a la abrasión de Taber									
Opacidad inicial	0,73	0,58	0,5	4,28	1,06	0,76	1,08	0,76	1,28
Variación de la opacidad después de 100 ciclos	1,85	0,77	2,48	0,73	1,72	0,25	5,34	2,67	0,46
Variación de la opacidad después de 500 ciclos, %	4,59	2,52	4,86	4,49	6,06	4	8,4	10,34	4,16
Adhesión <sup>2</sup> a policarbonato	5B	5B	5B	5B	5B	5B	4B	0B	0B

<sup>1</sup> AS 4700 es un condensado parcial de metiltrimetoxisilano, sílice coloidal y dibenzoresorcinol siliado con agua y cosolventes alcohólicos disponible en Momentive Performance Materials Inc.

<sup>2</sup> Adhesión medida de acuerdo con ASTM D3359.

**Ejemplo 13. Preparación de oligómero de silicona terminado en organosilano**

Un vaso de precipitados equipado con un agitador magnético se cargó con 56,5 g de metiltriacetoxisilano. A esto se añadieron 43,5 g de polidimetilsiloxano terminado en silanol que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 610 daltons. La velocidad de adición se controló de modo que la temperatura del medio de reacción se mantuviera por debajo de 40 °C. Después de que se completara la adición, la solución de reacción transparente se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de usarse en la preparación del revestimiento duro termomoldeable.

**Ejemplos 14-24. Preparación de la composición de revestimiento duro termomoldeable**

Se usaron diversos disolventes y sílice coloidal de diversos fabricantes en la preparación de la composición de revestimiento duro termomoldeable. Las preparaciones siguieron generalmente el procedimiento que se describe a continuación:

Se cargó un recipiente con el oligómero del Ejemplo 13, seguido de la adición de metiltrimetoxisilano, y un disolvente o disolventes de alcohol alifático, tales como metoxipropanol, n-butanol, y isopropanol, en condiciones ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, se añadió lentamente a la mezcla de reacción una solución acuosa de sílice coloidal, tal como Nalcoag® 1034A de Nalco Chemical, Ludox® AS40 de Du Pont, o Snowtex® 040 de Nissan Chemical. La velocidad de adición de la sílice coloidal se controló de modo que la temperatura de reacción no se elevara por encima de 40 °C. Una vez se completó la adición de sílice coloidal, la mezcla se agitó durante aproximadamente 16 horas a temperatura ambiente. A continuación, se añadió el catalizador térmico TBAA, seguido del dibenzoilresorcinol sililado (SDBR), y el agente de nivelación BYK 302 de BYK. Después de un período adicional de 5 minutos de mezcla, el pH de la mezcla de reacción se ajustó con una solución acuosa de hidróxido de amonio o ácido acético hasta aproximadamente 5,5. A continuación, la mezcla de pH ajustado se almacenó en un horno a 45 °C para envejecer durante 5 días antes del revestimiento. Se monitorizó el nivel de condensación por RMN <sup>29</sup>Si para determinar la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup>. Cuando se alcanzó una proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> adecuada, la composición de revestimiento duro estaba lista para el revestimiento.

Los revestimientos se revistieron sobre películas de policarbonato de 10 milésimas de pulgada (0,254 mm) y láminas de policarbonato gruesas de 1/8 de pulgada (3,175 mm) y se curaron a 125 °C durante 1 hora. Se midieron la tensión y la resistencia a la abrasión de Taber y los resultados se muestran en la Tabla 3. Los resultados indican que los revestimientos duros de la presente invención exhiben una mejora de flexibilidad como indican los altos datos de tensión mientras que al mismo tiempo mantienen el rendimiento de resistencia a la abrasión y resistencia al rayado como indica la baja variación de opacidad después de 500 ciclos de abrasión usando una rueda CS-10F con 500 g de carga de acuerdo con ASTM D-1044.

Tabla 3.

	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Oligómero del Ejemplo 13	18	24,3	30	33	17,83	17,38	17,83	17,83	54	100,8	67,2
Metiltrimetoxisilano	67,5	56,1	55,1	46	33,75	32,88	33,75	33,75	202,5	185,04	77,28
Metoxipropanol	235,1	234,63	237,45	237,45	182,30	185,35	91,15	91,15	804	1075,2	564
n-Butanol								91,15			
Isopropanol							91,15	91,15			
Nalcoag 1034A	89,16	89,16	89,16	89,16	53,30		53,30	53,30			
Ludox AS 40						43,94			227,4	254,8	128,8
Snowtlex 040											
Ácido acético						14,72					
Solución de catalizador TBAA	0,96	1,05	0,93	0,93	0,42	0,39	0,42	0,65	1,71	2,28	1,16
33,3 % de SDBR en metoxipropanol	8,22	8,22	8,22	8,22	17,99	17,53	17,99	17,99	60	101,64	52,02
BYK 302	0,3	0,3	0,3	0,3	0,18	0,18	0,18	0,18	0,78	1,036	0,53
NH <sub>4</sub> OH 0,7 M (ac.)	1,76	4,95	5,75	5,75	3,10	19,50			11,06	13,44	13,39
NH <sub>4</sub> OH al 8,64 % (ac.)					0,77	6,14	0,80	1,07			
Total	418,94	413,46	420,86	414,76	309,64	338,01	306,57	307,07	1349,61	1719,76	890,46
T <sup>3</sup> /T <sup>2</sup>					1,01	2,24	0,79	0,86	0,93	0,75	0,83
Tensión, %	4,7	6,5	7,4	7,4	9,3	9,3	9,3	11,8	5,8	6,5	6,5
Abrasión de Taber											
Opacidad inicial, %	0,54	0,74	0,56	0,46	0,43	0,58	0,53	0,4	0,69	0,75	1,11
Variación de opacidad después de 100 ciclos, %	2,46	2,54	6,28	5,17	1,5	2,35	2,71	2,67	3,17	7,26	7,38
Variación de opacidad después de 500 ciclos, %	7,34	12,66	20,24	16,34	5,42	7,79	11,47	13	11,11	11,45	12,39

**Ejemplos 25-30. Termomoldeo**

Se usaron las dos composiciones de revestimiento duro termomoldeable que se describen en los Ejemplos 22 y 23 para llevar a cabo la termomoldeo.

5 Se imprimó en primer lugar una lámina de policarbonato de 12" x 16" x 1/8" (305 mm x 406 mm x 3,175 mm) con una imprimación (SHP401, una imprimación acrílica de Momentive Performance Materials Inc.) mediante revestimiento por flujo. Se dejó que se evaporan los disolventes durante 10 minutos en condiciones ambiente. A  
10 continuación se revistió el revestimiento duro sobre la imprimación mediante revestimiento por flujo; y se dejó que se evaporaran los disolventes en condiciones ambiente durante 10 minutos. La lámina de policarbonato se imprimó y se revistió sobre ambas caras.

15 A continuación, las láminas secadas al aire se curaron previamente a 60 °C o 80 °C durante 15, 30 o 60 minutos (los detalles se muestran en la Tabla 4). A continuación se enfriaron las láminas curadas previamente a temperatura ambiente y se transfirieron al proceso de formación final.

20 En la etapa de formación, las láminas revestidas se calentaron a 160-175 °C entre dos platinas calentadas o en un horno. A continuación se mantuvieron las láminas a la temperatura hasta que se equilibraron con el punto establecido de 165 °C. El tiempo de formación puede variar de 5-10 minutos. Después de que se alcanzara la temperatura objetivo, las láminas se transfirieron inmediatamente a un molde de formación donde se colocaron sobre o en el molde para obtener los artículos que tenían la forma final deseada. Los artículos se enfriaron en el  
25 molde hasta que se pudieron retirar sin reformación debido a su propio peso. A continuación se examinaron las partes termoformadas para descubrir microrroturas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

30 Como se muestra en la Tabla 4, ambos revestimientos duros pasan el ensayo de termomoldeo, aunque la composición de revestimiento del ejemplo 22 es menos flexible y exhibe un pequeño número de roturas diminutas. Estas roturas únicamente aparecieron en el borde del fondo de las muestras donde se retiraron los revestimientos después del revestimiento por flujo que formó un borde excepcionalmente grueso, un fenómeno habitual que ocurre normalmente en el revestimiento por flujo. La rotura en esta parte de la lámina no se considera como un defecto ya que el borde se debería cortar en la producción.

Tabla 4.

	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30
Imprimación	SHP401	SHP401	SHP401	SHP401	SHP401	SHP401
Revestimiento	Ejemplo 22	Ejemplo 22	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 23	Ejemplo 23
Condiciones de cura previa	60 °C, 60 min	80 °C, 15 min	80 °C, 30 min	60 °C, 60 min	80 °C, 15 min	80 °C, 30 min
Resultados de termomoldeo	Rotura de 1/2" (12,7 mm) en el fondo	Rotura de 1/2" (12,7 mm) en el fondo	Rotura de 1/2" (12,7 mm) en el fondo	Ninguna rotura	Ninguna rotura	Ninguna rotura

**Ejemplo 31 y Ejemplos Comparativos 1-2.**

35 El Ejemplo 31 se preparó de acuerdo con la presente invención, en el que el oligómero de silicona protegido en el extremo con silanol se mezcló con metiltriacetoxisilano para preparar el oligómero protegido en el extremo con metilidacetoxisilano antes de la adición del metiltrimetoxisilano y los disolventes.

40 Los ejemplos comparativos 1 y 2 se prepararon de acuerdo con la divulgación del documento de Patente de Estados Unidos N° 4.368.235. En el Ejemplo Comparativo 1, estaba ausente el oligómero de silicona terminado con organosilano dado que no se usó metiltriacetoxisilano. Sin embargo, se añadieron 7,67 gramos de ácido acético, que se habrían generado si el oligómero se hubiera fabricado de acuerdo con el Ejemplo 13, para mantener el medio de reacción tan parecido al Ejemplo 31 como fuera posible.

45 En el Ejemplo Comparativo 2, no se añadió metiltriacetoxisilano hasta que se hubo mezclado el silanol polidimetilsiloxano con metiltrimetoxisilano, metoxipropanol e isopropanol para minimizar las reacciones de protección en el extremo con el oligómero de silanol. Los datos de RMN <sup>29</sup>Si confirmaron la existencia de una cantidad relativamente grande de M<sup>OH</sup> en forma de oligómeros de silanol sin proteger incluso después de que las muestras formuladas hubieran envejecido durante 6 días a 45 °C.

50 Como se puede observar en la Tabla 5, después del envejecimiento hasta una proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> comparable, los revestimientos de ambos ejemplos comparativos, en los que el oligómero de silanol no se convirtió en extremos multifuncionales como se desvela en la presente invención (por ejemplo, en el Ejemplo 31), no exhibieron una

flexibilidad tan alta como el revestimiento de la presente invención, del Ejemplo 31, como indica la tensión relativa.

TABLA 5

	<b>Ejemplo 31</b>	<b>Ejemplo Comparativo 1</b>	<b>Ejemplo Comparativo 2</b>
Oligómero (Ejemplo 13)	35,66		
PDMS parado con silanol		15,50	15,50
Metiltrimetoxisilano	67,50	79,99	67,50
Ácido acético		7,67	
Metoxipropanol	40,00	40,00	40,00
IPA	182,30	182,30	182,30
Metiltriacetoxisilano			20,16
Nalcoag 1034A	106,60	106,60	106,60
Solución de catalizador TBAA	0,84	0,84	0,84
NH <sub>4</sub> OH al 8,64 % (ac.)	3,64	1,36	4,66
SDBR	35,98	35,98	35,98
BYK 302	0,37	0,37	0,37
Total	472,89	470,61	473,91
% de sólidos	21,97	22,02	20,58
Envejecimiento durante 6 días a 45 °C			
$T^3/T^2$	1,21	0,93	1,51
Tensión, %	9,3	3,5	5,8

### **Ejemplo Comparativo 3.**

5 Este ejemplo comparativo ilustra la importancia del curado previo para los fines de preparación de productos termoformados sin roturas.

10 Se revistió por flujo una lámina de policarbonato de 12" x 12" x 1/8" (305 mm x 305 mm x 3,175 mm) con SHP401 sobre ambas caras y se secó en condiciones ambiente durante 10 minutos para retirar los disolventes. A continuación el revestimiento duro del Ejemplo 22 se revistió por flujo sobre la capa de imprimación seca y se retiraron los disolventes del revestimiento duro en condiciones ambiente durante 10 minutos.

15 A continuación se curó la lámina revestida con las condiciones del curado habituales para un revestimiento de silicona, 125 °C durante 1 hora, en lugar de las condiciones del curado previo de acuerdo con lo que se desvela en la presente invención. Después de que las láminas curadas se enfriaran a temperatura ambiente, se llevó a cabo la misma termomoldeo que se ha descrito en los Ejemplos 25-30. Se encontró que las partes formadas tenían numerosas roturas grandes, algunas de las cuales tenían 10 pulgadas (254 mm) de longitud.

### **Ejemplo comparativo 4.**

25 Dos productos de revestimiento duro de silicona disponibles en el mercado, AS4000 como se ha descrito anteriormente y PHC587 (productos de reacción de metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, hidroxibenzofenona sililada y un polímero acrílico de estireno con agua y alcoholes como cosolventes), ambos de Momentive Performance Materials Inc., se revistieron individualmente sobre sustratos de policarbonato como se ha hecho en los ejemplos anteriores. Los revestimientos se curaron a 80 °C durante 1 hora. A continuación se llevó a cabo la termomoldeo de la misma forma que se ha ilustrado en los Ejemplos 25-30. Se encontraron grandes roturas combinadas con numerosas microrroturas por todo el revestimiento en los artículos revestidos con S4000 o PHC 587. Además, en el caso de PHC587, el revestimiento también perdió adhesión.

30 AS4000 y PHC587 también se curaron a su temperatura de curado recomendada de 130 °C durante 1 hora. Después de la termomoldeo, las muestras mostraron excesivas roturas en las superficies curvadas y formadas.

**Ejemplo 32. Composición de revestimiento termomoldeable**

Los inventores descubrieron que es importante envejecer previamente en las resinas de revestimiento duro termomoldeables. El envejecimiento se monitorizada por RMN <sup>29</sup>Si mediante la medida de la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup>. Los productos que se pueden usar existen únicamente en un reducido intervalo de la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup>. Cuando la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> es demasiado baja, la capacidad de revestimiento es muy mala y el revestimiento es muy opaco. Cuando la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> es demasiado alta, el revestimiento pierde resistencia a la abrasión y, de nuevo, no se puede usar. Los siguientes ejemplos demuestran el fenómeno de envejecimiento.

**Preparación de composición del revestimiento termomoldeable:**

En un recipiente adecuado se cargaron 53,49 g de oligómero de silicona terminado en organosilano preparado como se ha mostrado en el Ejemplo 13, seguido de la adición de 101,25 g de metiltrimetoxisilano, y 546,9 g de metoxipropanol en condiciones ambiente. La mezcla de reacción se mezcló a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 minutos. Mientras se mezclaba, se añadieron lentamente a la mezcla de silano 159,9 g de la solución acuosa de sílice coloidal, Nalcoag 1034A de Nalco Chemical. Se detectó reacción exotérmica debido a la hidrólisis y la condensación. La velocidad de adición de la sílice coloidal se controló de modo que la temperatura de reacción no se elevara por encima de 40 °C. Una vez se completó la adición de sílice coloidal, se dejó que continuara mezclándose la mezcla a temperatura ambiente. Después de mezclar durante aproximadamente 16 horas, se añadieron 1,26 g del catalizador TBAA, seguido de 53,97 g del dibenzoilresorcinol sililado (SDBR), y 0,55 g del agente de nivelación BYK 302 de BYK. Después de un período adicional de 5 minutos de mezcla, se cargaron 3,1 g de solución acuosa al 8,6 % de NH<sub>4</sub>OH y se mezcló adicionalmente durante otros 10 minutos.

**Estudio de envejecimiento:**

La fórmula anterior se envejeció por calentamiento en un horno a 45 °C durante varios días. La proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> se monitorizó por RMN <sup>29</sup>Si. Los revestimientos con diversos niveles de envejecimiento se revistieron sobre láminas de policarbonato espeso de 1/8 pulgadas (3,175 mm) y se curaron a 125 °C durante 1 hora para medir la resistencia a la abrasión de Taber de acuerdo con ASTM D-1044. Los resultados detallados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Estudio de envejecimiento

T <sup>3</sup> /T <sup>2</sup>	0,29	0,68	1,29	1,85	1,94	2,43	2,82
Abrasión de Taber, %							
Inicial	28	0,63	0,49	0,41	0,5	0,44	0,56
Variación de opacidad después de 100 ciclos		7,65	2,77	4,41	5,95	6,5	9,74
Variación de opacidad después de 500 ciclos		14,27	14,41	11,89	12,1	13,06	21,64

Como se puede observar en la tabla, con un bajo nivel de envejecimiento (T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> = 0,29) la muestra revestida exhibe una opacidad extremadamente alta y la superficie revestida contenía numerosos ojos de pez. Cuando la proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> alcanzó el valor de 2,82, la variación de opacidad después de 100 y 500 ciclos de abrasión de Taber se hizo demasiado elevada para que el revestimiento fuera útil.

El envejecimiento a una temperatura superior también exhibió resultados similares. Los siguientes resultados ilustran unos reducidos requisitos de T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> similares; con una proporción T<sup>3</sup>/T<sup>2</sup> > 3, la resistencia a la abrasión de los revestimientos se redujo drásticamente.

T <sup>3</sup> /T <sup>2</sup>	0,29	2,41	3,11	3,56
Abrasión de Taber, %				
Inicial	28	0,52	0,79	0,98
Variación de opacidad después de 100 ciclos		5,18	8,91	11,42
Variación de opacidad después de 500 ciclos		15,28	22,91	40,12

Mientras que la presente invención se ha descrito anteriormente por referencia a realizaciones específicas de la misma, es evidente que se pueden realizar numerosos cambios, modificaciones y variaciones sin apartarse del concepto de la invención que se desvela en el presente documento. Por lo tanto, se pretende incluir la totalidad de tales cambios, modificaciones y variaciones que entran dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas.



5 en la que cada aparición de R' es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; cada aparición de R<sup>2</sup> es independientemente un alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; cada aparición de Y es independientemente un oxígeno o R<sup>2</sup>; a es un número entero entre 0 y 30; b es 2 o 3 y c es un número entero entre 0 y 6, y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo;

10 (ii) un copolímero de CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>C(O)OR<sup>1</sup> y CR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>C(O)OR<sup>2</sup>SiX<sub>d</sub>R<sup>1</sup><sub>(3-d)</sub>, en los que cada aparición de R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; cada aparición de R<sup>2</sup> es independientemente un alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; cada aparición de X es independientemente un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; y d es 1, 2 o 3;

y las combinaciones de los mismos;

15 (B) al menos un silano que tiene la fórmula general (2): R<sup>3</sup><sub>e</sub>SiX<sub>(4-e)</sub> (2) en la que cada aparición de R<sup>3</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, cada aparición de X es un átomo de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aciloxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidróxido; e es 0, 1 o 2, y/o un condensado hidrolítico parcial del mismo;

(C) óxido metálico; y

(D) catalizador de condensación;

20 (E) un absorbente de UV que es capaz de condensarse conjuntamente con al menos uno de los componentes (A), (B) o (C):

25 en la que los componentes (A), (B), (C) y (E) se condensan hidrolíticamente en presencia del componente (D) para conseguir una proporción de T<sup>3</sup> con respecto a T<sup>2</sup> de 0,3 a 2,5 como se define en el párrafo 25 de la presente descripción.

5. Artículo que tiene al menos una superficie revestida con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

30 6. Artículo que tiene al menos una superficie revestida con la composición de revestimiento de la reivindicación 8.

7. El artículo de la reivindicación 5 en el que dicha superficie de dicho artículo se imprime en primer lugar con una composición de imprimación antes de revestirse con dicha composición de revestimiento.

35 8. El artículo de la reivindicación 5 en donde el artículo comprende un polímero orgánico sintético.

9. El artículo de la reivindicación 5 en el que dicha composición de revestimiento se ha curado previamente sobre dicha superficie de dicho artículo.

40 10. El artículo de la reivindicación 5 en el que dicha composición de revestimiento se ha curado para proporcionar un revestimiento curado sobre dicha superficie de dicho artículo.

11. El artículo de la reivindicación 5 en donde dicho artículo es una ventana o una cubierta de célula solar.

45 12. Proceso para la preparación de un artículo revestido que tiene un revestimiento parcialmente curado o completamente curado que comprende las etapas de: 1) proporcionar una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y un sustrato, 2) aplicar dicha composición de revestimiento a dicho sustrato; 3) calentar dicha composición de revestimiento a una temperatura elevada durante un tiempo suficiente para curar al menos parcialmente o completamente dicha composición de revestimiento, haciendo de ese modo que dicho artículo revestido tenga un revestimiento parcialmente curado o completamente curado.

50 13. El proceso de la reivindicación 12 en el que dicha composición de revestimiento se calienta a una temperatura de 60 °C a 90 °C durante 15 a 60 minutos para curar al menos parcialmente dicha composición de revestimiento.

55 14. El proceso de la reivindicación 12 en el que dicho sustrato revestido se calienta a una temperatura de 160 °C a 180 °C para curar completamente dicha composición de revestimiento.

15. El proceso de la reivindicación 13 que comprende además las etapas de calentar dicho artículo que tiene un revestimiento al menos parcialmente curado a una temperatura de 160 °C a 180 °C para proporcionar un artículo revestido termomoldeable, y moldear dicho artículo revestido termomoldeable dándole una forma deseada.