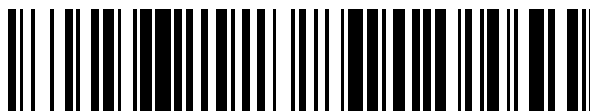


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 091**

51 Int. Cl.:

**B05D 5/06** (2006.01)

**B05D 3/06** (2006.01)

**B32B 27/00** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B60J 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2008 E 08831276 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2266711**

54 Título: **Placa de resina transparente y método para producir la misma**

30 Prioridad:

**04.03.2008 JP 2008053412**

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

**16.05.2014**

73 Titular/es:

**KABUSHIKI KAISHA RENIASU (100.0%)  
200-76, Aza Sodekake Obara Numatanishi-cho  
Mihara-shi  
Hiroshima 729-0473, JP**

72 Inventor/es:

**MAEDA, SADAO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 461 091 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

Placa de resina transparente y método para producir la misma

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una placa de resina transparente y a un método para producir la misma, que se usa para materiales transparentes o materiales de iluminación tales como una ventana, una pared y un tejado.

10 **Técnica anterior**

Se ha usado un sustrato de policarbonato como sustrato para radioscopia o iluminación. Aunque el sustrato de policarbonato es ligero y superior en cuanto a aptitud de conformación, su superficie se daña fácilmente en comparación con un sustrato de vidrio. Para mejorar la resistencia a la abrasión de la superficie, se forma una película endurecida, denominada revestimiento duro, sobre el sustrato de policarbonato.

Una capa de revestimiento duro comprende la película endurecida formada por medio de laminado de una resina acrílica o una resina de silicio sobre la superficie del sustrato de policarbonato.

En cuanto a los métodos para mejorar un comportamiento duro (dureza) o una resistencia frente a la abrasión de la capa de revestimiento duro, se conocen muchas técnicas anteriores. Por ejemplo, la bibliografía de patente 1 menciona un método para optimizar condiciones de endurecimiento y composiciones de líquido de revestimiento, y la bibliografía de patente 2 menciona un método para dispersar partículas duras en una película de revestimiento. Además, la bibliografía de patente 3 menciona un método para formar una película de dióxido de silicio y similar, por medio de un proceso seco tal como Deposición Química de Vapor. Además, la bibliografía de patente 4 menciona un método para someter a reformado una película de compuesto sólido que tiene enlaces Si-O-Si por medio de luz ultravioleta de vacío.

El método de la bibliografía de patente 1 se encuentra restringido a la vista de que es imposible secar a una temperatura de endurecimiento del sustrato de resina mayor que su temperatura de reblandecimiento. Por ejemplo, incluso en un revestimiento duro de silicio, es posible obtener composiciones y estructura de dióxido de silicio completo. Por consiguiente, existe un problema de que la dureza se deteriora en el caso de que los componentes del disolvente permanezcan solamente en la estructura. Es decir, debido a que la temperatura de endurecimiento es un factor importante para decidir la dureza de la película, únicamente se puede obtener la dureza baja en los métodos de revestimiento húmedo para mejorar la dureza superficial del sustrato de resina.

Por otra parte, el método de la bibliografía de patente 2, concretamente, el método para mejorar la dureza de toda la película por medio de dispersión de las partículas duras, se encuentra disponible para solucionar el problema en la bibliografía de patente 1. No obstante, se provoca otro problema por medio de la dispersión de las partículas. Por ejemplo, se dispersa luz sobre las superficies de las partículas de acuerdo con una diferencia entre el índice de refracción de las partículas y el de los materiales de la película, de manera que se mejora la turbidez y se pierde transparencia.

Se ha propuesto el método de la bibliografía de patente 3 para solucionar los problemas anteriormente mencionados. De acuerdo con la Deposición Química de Vapor que se lleva a cabo durante la descompresión, se puede proporcionar una película de revestimiento fino que tiene composiciones uniformes y un espesor uniforme, sin calentar el sustrato de resina. Este método se denomina un método de revestimiento seco para un método de revestimiento húmedo, que tiene la ventaja de la formación de una película de dióxido de silicio que no incluye impurezas. En este caso, se puede obtener la dureza considerablemente próxima a la propiedad de una masa. No obstante, en este método, debido a que se forma la película por medio de una reacción química, se generan productos de reacción innecesarios sobre los electrodos o las superficies del dispositivo excepto la superficie del sustrato. Por consiguiente, este método tiene un problema de que el rendimiento del dispositivo y la propiedad de la película son aptos pero inestables. Además, para evitar este problema, es necesario detener el dispositivo y limpiar el interior. Por consiguiente, se acorta el tiempo de operación del dispositivo. Además, en la Deposición Química de Vapor (DQV), cuando se forma selectivamente la película sobre una región requerida, se forma una etapa por medio de espesor de película sobre el borde. En este caso, aparecen micro fisuras debido a la concentración de tensión desde del borde.

De acuerdo con el método de la bibliografía de patente 4, se proporciona una película de compuesto sólida aplicable a una capa protectora para litografía de láser de F<sub>2</sub>. Se forma un patrón fino para una película de compuesto sólida que incluye enlaces Si-O-Si o una película de óxido de silicio. De acuerdo con este método, se somete la película de compuesto sólida que incluye enlaces Si-O-Si a reformado para dar lugar a dióxido de silicio. No obstante, la bibliografía de patente 4 no hace mención de una aplicación a un vidrio de resina tal como una ventana o una lente para gafas, que presentan cada una un gran área total.

Bibliografía de patente 1: Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N°. 2001-232728.

Bibliografía de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N°. 8-238683.  
Bibliografía de Patente 3: Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N°. 2007-156342.  
Bibliografía de Patente 4: Patente Japonesa N°. 3950967.

- 5 El documento US 5.770.260 se refiere a un proceso para la formación de una película de dióxido de silicio sobre un sustrato de silicio por medio del uso de un compuesto de polisilazano.  
El documento US 5.614.271 se refiere a un método para la formación de una película de revestimiento basada en sílice sobre la superficie de un sustrato de silicio o vidrio por medio del uso de un compuesto de polisilazano.

## 10 Sumario de la invención

### Problemas a solucionar por medio de la invención

- 15 Es un objetivo de la invención proporcionar una placa de resina transparente superior en cuanto a calidad y productividad y un método para producir la misma estableciendo un método para endurecer la película en la capa de revestimiento duro formada sobre el sustrato y un método para el reformado de la misma.

### Medio para solucionar el problema

- 20 En la presente invención, una resina transparente es una placa cuyo sustrato de resina se cubre con una capa de revestimiento duro. Un método para producir la placa de resina transparente de la invención se caracteriza por comprender: una etapa de formación de la capa de revestimiento dura a partir de polímero de silicona por medio de un método húmedo, y una etapa de exposición a una irradiación de luz ultravioleta que tiene una longitud de onda menor de 200 nm sobre la superficie de la capa de revestimiento dura y someter a reformado selectivo únicamente  
25 la región expuesta para dar lugar a una película dura que tiene un espesor por debajo de 0,6  $\mu\text{m}$ . En este caso, la película endurecida es más fina que la capa de revestimiento duro.

- Además, la placa de resina transparente de la invención tiene una capa de revestimiento duro para cubrir un sustrato de policarbonato. La capa de revestimiento duro comprende un polímero de silicona, que **se caracteriza por que**  
30 una parte de la superficie comprende una película endurecida que tiene un espesor por debajo de 0,6  $\mu\text{m}$ , principalmente formada por dióxido de silicio y además forma una superficie lisa con su polímero de silicona circunferencial.

- La energía de longitud de onda más corta que tiene una longitud de onda menor de 200 nm tiene intensidad suficiente para cortar los enlaces de un polímero superior orgánico y destruir una estructura química. Esto se denomina una foto escisión, y se utiliza en la invención. Es decir, por medio de selección apropiada de las diferentes condiciones tales como fuerza de láser, duración de pulso e intervalo de pulso y similares, se cortan selectivamente por orden los enlaces C-H, Si-C y Si-O-Si que forman los grupos funcionales de cadena lateral de la capa de revestimiento duro, y posteriormente, se recombinan los átomos de oxígeno escindidos y los átomos de silicio para  
40 someter a reformado una parte de la capa de revestimiento duro para dar lugar a una película endurecida principalmente formada por dióxido de silicio.

### Efectos de la invención

- 45 De acuerdo con la invención, se somete a reformado una parte de la capa de revestimiento duro para dar lugar a una película endurecida principalmente formada por dióxido de silicio tal como vidrio. Por consiguiente, la placa de resina transparente es superior en cuanto a resistencia a la abrasión y durabilidad, además de tener una superficie químicamente estable superior en cuanto a transmisividad y planicidad. En este caso, debido a que la circunferencia de la película endurecida se conserva por medio del polímero de silicona no sometido a reformado, se evita la aparición de las fisuras a partir de la parte terminal en la mayor medida posible.

### Breve descripción de los dibujos

- [Figura 1] Esta es una vista esquemática de una sección de la placa de resina transparente.  
55 [Figura 2] esta es un atlas espectral de FT-IR que muestra las relaciones entre los números de onda y la transmitancia de la placa de resina transparente. Se irradia luz de láser de  $F_2$  sobre la capa de resina de siloxano no sometida a reformado y la región de película sometida a reformado que se forman sobre el sustrato de policarbonato, respectivamente. La Fig. 2A muestra el efecto medio de la región no sometida a reformado, la Fig. 2B muestra la de la región sometida a reformado, y la Fig. 2C muestra la del dióxido de silicio térmico.  
60 [Figura 3] Esta es una vista de microfotografía de la superficie de la placa de resina transparente. Se lleva a cabo el Ensayo de Fricción de Taber sobre la capa de resina de siloxano no sometida a reformado y la capa de revestimiento duro sometida a reformado de acuerdo con JISK7204. La Fig. 3A es una fotografía de la región no sometida a reformado y la Fig. 3B es la de la región sometida a reformado.  
[Figura 4] Esta es una vista fotográfica comparativa del espesor de película de la placa de resina transparente.  
65 La Fig. 4A es una vista de microfotografía del Ensayo de Fricción de Taber de la superficie que tiene el espesor de película de 0,3  $\mu\text{m}$ , la Fig. 4b es la que tiene el espesor de película de 0,6  $\mu\text{m}$  y la Fig. 4C es la que tiene el

espesor de película de 1,0  $\mu\text{m}$ , y la Fig. 4D es la que tiene el espesor de película de 2,0  $\mu\text{m}$ .

[Figura 5] Esta es una vista que muestra cualquier textura por etapas particular entre la región sometida a reformado y la región no sometida a reformado de la placa de resina transparente.

[Figura 6] Esta es un atlas espectral de los Ejemplos 3, 4.

[Figura 7] Esta es una vista fotográfica que muestra la situación de despegado.

[Figura 8] Esta es una vista que muestra una característica de la transmitancia en una región de líneas ultravioletas de una sustancia simple de una película de revestimiento duro.

#### Explicación de los números de referencia

- 1 un sustrato
- 2 una capa de imprimación
- 3 un capa de revestimiento duro
- 4 una región sometida a reformado
- 100 una placa de resina transparente

#### Realización preferida de la invención

Preferentemente, se hace que el espesor de película de la película de dióxido de silicio sea grueso para mejorar la resistencia a la abrasión. En la bibliografía de patente 4, los ejemplos anteriores únicamente ilustran que se puede llevar a cabo el reformado para dar lugar a dióxido de silicio. Además, en cuanto a espesor, ilustran la posibilidad de hacer que una región sometida a reformado tenga un valor de 1  $\mu\text{m}$ .

Antes de la invención, los inventores formaron la capa de revestimiento duro sobre la superficie del sustrato de resina que tenía un área de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$ , y confirmaron que la capa de revestimiento duro se sometió a reformado para dar lugar a dióxido de silicio por medio de rayos ultravioleta de vacío.

Para investigar si aparecen fisuras sobre el dióxido de silicio terminado, se sumergió el sustrato de resina en un disolvente (acetona) que podía disolver la resina. Pero, no fue posible observar la disolución de la resina en la parte en la que se formó la película de dióxido de silicio. Esto indica que no aparecen fisuras sobre la película de dióxido de silicio debidas a la penetración del disolvente a partir de una fisura.

Los inventores además formaron la película de revestimiento duro y formaron un área de 1  $\text{cm}^2$  de la misma de una región sometida a reformado que tenía un espesor de 1  $\mu\text{m}$  o 2  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se llevó a cabo un ensayo de fricción de acuerdo con el Ensayo de Fricción de Taber. El Ensayo de Fricción de Taber es un ensayo en el que se encaja la muestra y se hace rotar sobre un disco rotatorio y se desgasta por medio de la carga sobre un par de piedras de amolar. Por ejemplo, de acuerdo con el Industrial Standards Committee (JISC), JISK7204 se estandariza como el Ensayo de Fricción de Taber. Como resultado de ello, cuando aparecen las fisuras en la película de revestimiento duro de la región no sometida a reformado durante el Ensayo de Fricción, todas ellas se dispersan hasta la región sometida a reformado y provocan nuevas fisuras. La carga fue de 500 g, y el número de rotación fue de 500.

En el reformado de los enlaces Si-O-Si para dar dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) por medio de exposición a una fuente de luz de menos de 200 nm, se incorpora oxígeno en una atmósfera de reacción u oxígeno en un polímero de silicio en el interior de la región sometida a reformado. Se considera que el volumen de la región sometida a reformado se modifica y se mantiene una tensión interna en la propia región sometida a reformado cuando se incorpora oxígeno en el interior de la región sometida a reformado. Además, se considera que se libera la tensión interna y que aparecen las fisuras sobre la región sometida a reformado cuando aparece la fisura sobre la capa de revestimiento duro en el Ensayo de Fricción de Taber.

Posteriormente, se prepararon e investigaron las muestras en las cuales cada espesor de película de la región sometida a reformado de dióxido de silicio estaba por debajo de 1  $\mu\text{m}$ . Como resultado de ello, se comprobó que las fisuras no aparecían en el Ensayo de Fricción de Taber cuando el espesor de película estaba por debajo de 0,6  $\mu\text{m}$ .

A partir de la investigación anterior, en el reformado para dar lugar a dióxido de silicio, se debería hacer que el espesor de película fuera menor que 0,6  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 0,5  $\mu\text{m}$ . Si la región sometida a reformado tiene un espesor de película mayor que este valor, no se puede mejorar la resistencia. Por el contrario, las fisuras aparecen desde el interior durante el uso. Por consiguiente, el control del espesor de película de la región sometida a reformado se convierte en un problema importante.

Como fuente de luz de rayos ultravioleta de vacío que tienen una longitud de onda más corta de 200 nm, existen un láser excímero, una lámpara excímera, y una lámpara de mercurio de baja presión. Los láseres excímeros aptos para uso son láser de  $\text{Ar}_2$  que tiene una longitud de onda de 126 nm, láser de  $\text{F}_2$  que tiene una longitud de onda de 157 nm, láser excímero de  $\text{ArF}$  que tiene una longitud de onda de 193 nm, láser excímero de  $\text{KrF}$  que tiene una longitud de onda de 248 nm, y/o láser excímero de  $\text{XeCl}$  que tiene una longitud de onda de 307 nm. En estos, las

fuentes de luz de rayos ultravioleta de vacío que tienen una longitud de onda más corta de 200 nm son láser de Ar<sub>2</sub>, láser de F<sub>2</sub> y láser de ArF. Además, las lámparas excímeras aptas para uso son las que tienen una longitud de onda de 126 nm (Ar<sub>2</sub>), 146 nm (Kr<sub>2</sub>) y 172 nm (Xe<sub>2</sub>).

Teóricamente, el vidrio de cuarzo sintético tiene una permeabilidad de luz hasta una región de longitud de onda que tiene rayos ultravioletas de vacío de aproximadamente 145 nm. Como para el caso del láser excímero y la lámpara excímera que tienen cada uno una longitud de onda más corta que ésta, tiene lugar la absorción del dióxido de silicio sometido a reformado por medio de los rayos ultravioleta de vacío. Por consiguiente, en el caso de estas fuentes de luz, debido a que la luz no alcanza el interior, es posible llevar a cabo el reformado de una región extremadamente fina de la superficie expuesta en la capa de revestimiento duro pero es difícil de controlar un espesor de la región sometida a reformado.

Debido a que el oxígeno absorbe los rayos ultravioletas de vacío, una distancia desde la fuente de luz de la lámpara excímera disponible para una región de longitud de onda de 172 nm hasta su campo expuesto resulta muy corta, lo que es menor que 3 mm. Por tanto, la lámpara excímera se encuentra disponible para una placa transparente lisa, pero no se encuentra disponible para una placa transparente tri-dimensional tal como el vidrio frontal de un vehículo. Un láser excímero fácilmente controlable para la resistencia frente a la luz se encuentra disponible para la placa transparente tri-dimensional por medio del control de acuerdo con la distancia hasta la placa transparente.

Además, incluso en las fuentes de luz de 145 nm - 200 nm, se encontró que causaban problemas en la propiedad adhesiva de la capa de revestimiento duro para el policarbonato. La causa fue que los rayos ultravioleta de vacío permearon la capa de revestimiento duro e invadieron la capa de imprimación. De acuerdo con la Fig. 8, el polímero de silicio tal como la resina de siloxano tiene una buena transmisividad en una región de longitud de onda larga de aproximadamente 200 nm, pero la transmisividad disminuye de forma drástica en una región desde aproximadamente 180 nm hasta una longitud de onda corta. Los rayos ultravioleta de vacío que tienen una longitud de onda más corta de 200 nm, tienen una capacidad para descomponer incluso el sustrato de policarbonato usado en la invención. Por consiguiente, se considera que la capa de imprimación se descompone de manera que se despegue de forma fácil.

De acuerdo con la investigación anteriormente mencionada, cuando se usa el láser excímero como fuente de luz, es preferible usar el láser F<sub>2</sub> que tiene una longitud de onda de 157 nm. La luz de esta longitud de onda no permea la resina de siloxano. Por consiguiente, cuando se irradia el láser excímero sobre la resina de siloxano, la superficie recibe elevada energía y comienza el reformado para dar lugar a óxido de silicio. La luz de láser permeada a través de la resina de siloxano continua el reformado desde la superficie hasta el interior por orden.

Cuando se usa la lámpara excímera, es preferible usar una lámpara excímera de Xe. La lámpara excímera de Xe tiene una longitud de onda de 172 nm, que permea la capa de revestimiento duro. La luz permeada alcanza y descompone el sustrato de policarbonato. Además, los rayos ultravioleta de vacío permean la capa de revestimiento duro con alta energía, y por tanto, es difícil de controlar un espesor de la región sometida a reformado. Para solucionar este problema, se añade un absorbente ultravioleta a la capa de revestimiento dura. En este caso, el absorbente ultravioleta se dispersa de acuerdo con el espesor de película de la capa de revestimiento duro de manera que la luz no permea la capa de revestimiento duro. La capa de revestimiento duro que incluye el absorbente ultravioleta que absorbe la energía de la luz procedente de su lado superficial, de manera que es sometida a reformado. La capa de revestimiento duro se convierte en dióxido de silicio por medio de reformado. Por tanto, la transmisividad aumenta, de manera que la luz que tiene elevada energía puede penetrar hacia el interior de manera adicional. Como resultado de ello, es posible controlar el espesor de película de la región reformada sometida a reformado para dar lugar a dióxido de silicio desde la superficie de la capa de revestimiento duro.

La Fig. 1 es una vista esquemática de una sección de la placa de resina transparente.

Una placa de resina transparente 100 comprende un sustrato 1, una capa de imprimación 2 y una capa de revestimiento duro 3. La capa de revestimiento duro 3 se forma sobre el sustrato 1 a través de la capa de imprimación 2. La capa de imprimación 2 y la capa de revestimiento duro 3 se forman respectivamente por medio de un método de revestimiento por inmersión. Por otra parte, una parte de la superficie de la capa de revestimiento duro 3 se conforma para dar lugar a una región sometida a reformado (un película endurecida) 4.

A continuación, se explica la construcción de la placa de resina transparente 100.

Específicamente, el sustrato 1 no está limitado. No obstante, para los materiales, es preferible usar varias resinas de olefina o resinas transparentes tales como resina acrílica, poli(resina de carbonato), poli(resina de arilato), poli(resina de estireno), resina de poli(tereftalato de etileno), polímero de estireno y similares.

Se proporciona la capa de imprimación 2 con el fin de mejorar la resistencia al choque o la adherencia entre el sustrato 1 y la capa de revestimiento duro 3. Además, en la invención, tiene un efecto para extinguir imperfecciones sobre la superficie del sustrato 1. La capa de imprimación 2 está formada por varias resinas tales como poli(resina de éster), resina acrílica, poli(resina de uretano), resina epoxi, resina de melamina, poli(resina de olefina), acrilato de

uretano y similares.

La capa de revestimiento duro 3 está formada por polímero de silicona, concretamente, resina de siloxano. Generalmente, esta resina de siloxano se obtiene por medio de hidrólisis de sol de siloxano, y este sol de siloxano se obtiene por medio de reacción de condensación basada en arcoxisilano.

La región sometida a reformado 4 se genera sometiendo a reformado una parte de la superficie de la capa de revestimiento duro por medio de irradiación con luz de láser, comprendiendo una película principalmente formada por dióxido de silicio.

A continuación, se explicará un método para producir la placa de resina transparente relacionada con la invención. La capa de imprimación 2 que tiene un espesor predeterminado se forma sobre el sustrato de resina 1 por medio de un método húmedo, por ejemplo, un método de revestimiento por inmersión. Se seca el sustrato 1 a temperatura ambiente durante un tiempo requerido. Posteriormente, se seca-endurece en la atmósfera durante un tiempo requerido por medio de calentamiento. Una vez que la temperatura del sustrato 1 vuelve a la temperatura ambiente, la capa de revestimiento duro 3 que tiene el espesor fijo se forma similarmente sobre la capa de imprimación 2 por medio del método húmedo, concretamente, el método de revestimiento. Una vez que se seca la capa de revestimiento duro 3 a temperatura ambiente durante un tiempo requerido, se seca-endurece en la atmósfera durante un tiempo requerido por medio de calentamiento. La temperatura de endurecimiento-secado y el tiempo necesario se pueden convertir de forma apropiada para un tipo de materiales y espesores de película.

Posteriormente, se expone la superficie de la capa de revestimiento duro 3 a una irradiación de luz láser ultravioleta que tiene una longitud de onda menor de 200 nm, de manera que se provoque la ablación. En este caso, se someten a reformado los componentes de la región expuesta para formar la región sometida a reformado.

### Ejemplo

Para ilustrar más la placa de resina transparente y el método para producir la misma de la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. No obstante, se pretende que estos ejemplos ilustren la invención y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

(Ejemplo 1)

Esta realización es un ejemplo en el que se aplican el sustrato de policarbonato, la capa de imprimación acrílica y la capa de revestimiento duro de silicona como materiales de la placa de resina transparente 100. La placa de resina transparente 100 se produjo como se muestra a continuación. Posteriormente, se comparó la región sometida a reformado 4 de la capa de revestimiento duro 3 con la región circunferencial no sometida a reformado en cuanto a la propiedad.

Se formó una capa de resina acrílica 2 que tenía un espesor de película de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  sobre un sustrato de policarbonato 1 por medio del método de revestimiento por inmersión. Posteriormente, se secó la placa a temperatura ambiente, y posteriormente, se endureció por medio de calentamiento a la atmósfera a una temperatura de 120 °C durante 70 minutos. Una vez que el sustrato 1 volvió a temperatura ambiente, se formó la capa de revestimiento duro 3 que tenía un espesor de película de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  sobre la capa de resina acrílica 2 por medio del método de revestimiento por inmersión. La capa de revestimiento duro 3 estaba formada por resina de siloxano. A continuación, se secó la placa a temperatura ambiente, y posteriormente, se secó-endureció a la atmósfera a una temperatura de 120 °C durante 60 minutos.

Posteriormente, se irradió un láser de  $\text{F}_2$  que tenía una longitud de onda de 157 nm sobre la superficie de la capa de revestimiento duro 3. Un área irradiada fue de aproximadamente 10 mm x 25 mm, la densidad de energía fue de aproximadamente 17 mJ/cm<sup>2</sup>, la frecuencia de pulso fue de 10 Hz, y el tiempo de irradiación fue de 30 segundos. Se obtuvo la región sometida a reformado 4 que tenía un espesor de aproximadamente 0,15  $\mu\text{m}$ . No se pudo observar ninguna textura por etapas similar en la frontera entre la región sometida a reformado 4 y la región no sometida a reformado.

La Fig. 2 es un atlas espectral de FT-IR (Espectrómetro de Infrarrojos de Transformada de Fourier) que muestra las relaciones entre los números de onda y la transmisividad. La Fig. 2A muestra un resultado de medición de la región no sometida a reformado (la capa de revestimiento duro 3), la Fig. 2B es la región sometida a reformado 4 (la película endurecida), y la Fig. 2C es óxido de silicio térmico. En la Fig. 2A, se observan vibración de valencia (1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) de Si-O, vibración de deformación (1270  $\text{cm}^{-1}$ ) de Si-CH<sub>3</sub>, vibración de valencia de C-H y vibración de valencia de Si-C (765  $\text{cm}^{-1}$ ) diferentes a las que se originan en CH<sub>3</sub> (2971  $\text{cm}^{-1}$ ). Por el contrario, en la Fig. 2B, la absorción de 2971  $\text{cm}^{-1}$ , 1270  $\text{cm}^{-1}$  ó 765  $\text{cm}^{-1}$  es débil y se muestra un espectro de absorción como el atlas espectral que se muestra en la Fig. 2C. Por consiguiente, se considera que la región sometida a reformado 4 tiene una estructura estrechamente relacionada con la característica del dióxido de silicio térmico principalmente formado por dióxido de silicio.

La Fig. 3 es una vista de microfotografía de la superficie de la capa de revestimiento duro 3, que muestra un resultado de ensayo por medio del Ensayo de Fricción de Taber de acuerdo con JISK7204. La Fig. 3A es una microfotografía de la región no sometida a reformado y la Fig. 3B es una microfotografía de la región sometida a reformado. En la región sometida a reformado y la superficie de la capa de resina de siloxano no sometida a reformado (la superficie de la capa de revestimiento duro), se observa una gran diferencia en las imperfecciones por medio del Ensayo de Fricción. Se confirma que la dureza de la región sometida a reformado aumenta.

Aunque el ejemplo anteriormente mencionado explicó un método en el que el área de irradiación fue de aproximadamente 10 mm x 25 mm, se puede ampliar el área de irradiación por medio de la irradiación del láser al tiempo que se mueve en un mesa XY sobre la cual se coloca el sustrato 1. Además, en el ejemplo anteriormente mencionado, el reformado con láser requirió un tiempo de irradiación de 30 segundos a la frecuencia de pulso de 10 Hz por área. No obstante, se puede acortar el tiempo de irradiación; por ejemplo, es de 3 segundos cuando la frecuencia del pulso es de 100 Hz. Cuando la frecuencia del pulso es de 1 KHz, se puede acortar el tiempo de irradiación en 0,3 segundos.

Se puede acortar el tiempo de reformado dejando aumentar el rendimiento del láser dentro del intervalo en el que no tiene lugar la abrasión.

El láser ultravioleta de vacío ( $F_2$ ) que tiene una longitud de onda de 157 nm usado en el ejemplo anteriormente mencionado tiene una absorptividad de oxígeno. No obstante, es posible suprimir la disminución de la luz de láser, por ejemplo llenando una trayectoria óptica con gas de nitrógeno. En este caso, el tiempo de formación de vacío es innecesario ya que no se lleva a cabo la operación a vacío como en el CVD.

En esta realización, se pueden modificar de forma apropiada las condiciones para secar-endurecer la capa de resina de siloxano, con el fin de aligerar la tensión u optimizar la composición y estructura de la región sometida a reformado. Por ejemplo, se puede rebajar la temperatura de secado-endurecimiento. Además, se puede llevar a cabo el secado-endurecimiento en condiciones apropiadas tras el reformado, no durante la formación de la capa de resina de siloxano.

La Fig. 4 es una vista comparativa que muestra la relación de un espesor de la región sometida a reformado 4 y una fisura, siendo cada figura una vista de microfotografía de un resultado de ensayo por medio del Ensayo de Fricción de Taber. Se formaron las placas de resina transparente, que tienen cada una la región sometida a reformado 4 de espesor de película de 0,6  $\mu\text{m}$ , 1,0  $\mu\text{m}$  o 2,0  $\mu\text{m}$ , igual que en el ejemplo 1, exceptuando que el espesor de la región sometida a reformado 4 fue de 0,3  $\mu\text{m}$ . El espesor de la capa de resina acrílica y el espesor de la capa de polímero de silicona se hicieron ambos de 4  $\mu\text{m}$ . El resultado de ensayo es de acuerdo con el Ensayo de Fricción de Taber de acuerdo con JISK7204. A partir de la figura, se confirma que la fisura no aparece cuando el espesor de la región sometida a reformado es de 0,3  $\mu\text{m}$  y que la fisura aparece cuando el espesor es de más de 0,6  $\mu\text{m}$ . Además, cuando más grande es el espesor de película, más aumenta la densidad de las fisuras. Se supone que la fisura aparece debido a que la región de reformado 4 tiene una tensión de compresión por medio de expansión de volumen, debido a que el oxígeno incorporado por medio del reformado con láser forma dióxido de silicio. En el caso de que el espesor de la región sometida a reformado sea mayor de 0,6  $\mu\text{m}$ , aparecen las fisuras independientemente del tamaño del sustrato de vidrio transparente. Se controla el espesor de película para que sea menor de 0,6  $\mu\text{m}$ , escogiendo de forma apropiada las condiciones de formación de la capa de revestimiento duro 3, la intensidad de luz de láser, el tiempo de irradiación, la duración del pulso y la frecuencia, para no provocar fisuras.

(Ejemplo 2)

Se formó la placa de resina transparente igual que en el ejemplo 1 excepto que se irradió el láser sobre un área en la que se frotó con una rasqueta de limpiaparabrisas. Se dispuso el sustrato de policarbonato 1 con la capa de revestimiento duro 3 sobre la mesa XY y se expuso a la irradiación del láser a medida que se movía la mesa XY. En este caso, se introdujo el movimiento de la mesa XY en un controlador por adelantado, y únicamente se depositó un área de reformado como detección. Debido que se irradió igualmente la luz de láser sobre el área depositada, no se observó textura por etapas entre la región sometida a reformado y la región no sometida a reformado. Por consiguiente, se mejoró la resistencia frente a la abrasión para la rasqueta de limpiaparabrisas (Véase Fig. 5). Además, debido a que se aligera la tensión interna de la región sometida a reformado por medio del control del espesor de película, incluso si aparecen fisuras sobre la región no sometida a reformado, se puede evitar la transmisión de otra fisura provocada por las mismas desde el borde de la región sometida a reformado.

(Ejemplo 3)

Se llevó a cabo el reformado en atmósfera de  $N_2$  durante 180 minutos con un intensidad de energía de salida de lámpara excímera de  $Kr_2$  de 3,2 mW/cm<sup>2</sup>. Se formaron la imprimación termoestable y la capa de revestimiento duro termoestable igual que en las etapas anteriormente mencionadas. Se confirmó el reformado para dar lugar a dióxido de silicio por medio de análisis superficial basado en el atlas espectral de FT-IR. Una línea vertical del atlas espectral de FT-IR en los ejemplos anteriormente mencionados muestra la transmisividad, mientras que muestra una tasa de

protección en este ejemplo. La Fig. 6A ilustra un resultado de observación antes del reformado (tras la formación de la capa de revestimiento duro) y la Fig. 6B ilustra un resultado de observación tras irradiar la lámpara excímera de 146 nm. Como se muestra en la Fig. 6B, se modifica un pico de Si-O ahorquillado para dar lugar a un pico individual y el pico de C-H disminuye o desaparece. En este caso, el espesor de la región sometida a reformado fue de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . En este ejemplo, aunque se ensanchó el espesor de película con el fin de confirmar el reformado para dar lugar a óxido de silicio, aparecieron las fisuras de acuerdo con el Ensayo de Fricción de Taber de acuerdo con JISK7204.

En el caso de que el espesor de película de la región sometida a reformado se haga menor de 0,5  $\mu\text{m}$  con lámpara de excímera de  $\text{Kr}_2$ , también se puede llevar a cabo aproximadamente media irradiación pero se tarda mucho en formar la región sometida a reformado.

Para el reformado que da lugar a dióxido de silicio, de acuerdo con la absorción de gas de la resina, se utiliza el oxígeno absorbido a partir de la atmósfera.

(Ejemplo 4)

Se llevó a cabo el reformado con lámpara excímera de  $\text{Xe}_2$  que tenía una longitud de onda de 172 nm, en lugar de la lámpara excímera de  $\text{Kr}_2$  del Ejemplo 3. (Para que el oxígeno experimente el reformado para dar lugar a dióxido de silicio, se utilizó el oxígeno absorbido en la resina). Tras el reformado de la imprimación termoestable y la capa de revestimiento duro termoestable, se dispuso la placa de resina en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 15 minutos a una intensidad luminosa de 35  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . La Fig. 6C ilustra el resultado de la observación por medio de FIT-IR. De acuerdo con este resultado, se confirma que el reformado para dar lugar a  $\text{SiO}_2$  se llevó a cabo en el mismo caso que la irradiación de 146 nm. El espesor de la región sometida a reformado fue también de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Similarmente al Ejemplo 3, de acuerdo con el Ensayo de Fricción de Taber de acuerdo con JISK7204, aparecieron fisuras.

Además, se llevó a cabo un ensayo de adherencia sobre la región sometida a reformado en el Ejemplo 4 de acuerdo con JISK5400 (norma JISC, un ensayo de despegado de cinta de tronzado). Se confirmó el despegado de la capa de revestimiento-duro. La Fig. 7 ilustra la situación de despegado. (Las líneas negras son imperfecciones del tronzado). El ensayo de despegado de cinta es un ensayo en el que se forman 100 cuadrados de 10 mm x 10 mm y se comprimen con una cinta de celofán y posteriormente se cuenta el número de ojos que quedan cuando se despega súbitamente la cinta de celofán.

Aunque se acorte el tiempo de irradiación durante aproximadamente 1 minuto y se reduzca la región sometida a reformado en 0,7  $\mu\text{m}$ , no se confirmaron las diferencias en la situación de despegado por medio del ensayo de acuerdo con JISK5400. Se infiere que el despegado no viene provocado por el reformado de la película de revestimiento duro. Se formó una película de revestimiento duro de 4  $\mu\text{m}$  sobre un vidrio de cuarzo sintético, y posteriormente, se midió la transmisividad de su sustancia individual en una región de rayos ultravioleta. La Fig. 8 muestra las características, y se confirmó que la luz de 172 nm permeó aproximadamente un 30 %. No obstante, en este caso, no se confirmó la aparición de las fisuras en el Ensayo de Fricción de Taber de acuerdo con JISK7204.

De este modo, se consideró que los rayos ultravioleta de vacío descomponen la capa de resina de imprimación de intercalado (resina acrílica) y deterioran la propiedad de adhesión en una frontera de la capa de revestimiento dura y la capa de imprimación.

A continuación, se añadió una cantidad apropiada del absorbente ultravioleta a un líquido de revestimiento duro por adelantado, y se llevó a cabo la formación de película de la capa de revestimiento duro para evitar el permeado de los rayos ultravioleta de reformado. Posteriormente, se llevó a cabo el reformado en la misma condición (en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 15 minutos con una intensidad luminosa de 35  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) en lugar de una lámpara excímera de  $\text{Xe}_2$ . Como resultado de ello, no se confirmó el despegado de la capa de revestimiento duro en el ensayo de adherencia de acuerdo con JISK5400. Para un absorbente ultravioleta adaptable a la finalidad anteriormente mencionada, se usa un óxido metálico tal como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{CaO}$  o  $\text{SnO}$  y, de manera deseable, se impurifica si fuese necesario. Por ejemplo, se pueden usar compuestos de triazina de un absorbente ultravioleta orgánico. Los óxidos metálicos tales como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SnO}$  absorben los rayos ultravioleta de vacío que se separan en metal y oxígeno, y pierden capacidad de absorción ultravioleta. Por consiguiente, los rayos ultravioleta llegan desde la superficie de la capa de revestimiento duro hasta el interior con energía elevada de forma secuencial, usándose posteriormente para el reformado. En este caso, se considera que se incorpora oxígeno por separado como dióxido de silicio.

Se puede modificar el compuesto del líquido de revestimiento duro por uno superior en cuanto a propiedad de protección de la longitud de onda por sí mismo. En este caso, se controla el extremo de absorción de luz del líquido de revestimiento duro para que sea más elevado que la longitud de onda de la fuente de luz usada.



Aunque se usaron el láser excímero y la lámpara excímera en los ejemplos anteriormente mencionados, también se puede usar una lámpara de mercurio de baja presión en la invención como fuente de luz para irradiar rayos ultravioleta de vacío. Por ejemplo, se puede usar la lámpara de mercurio de baja presión de 184,9 nm. Cuando se usa esta lámpara, igual que la lámpara excímera de 172 nm, se añade absorbente ultravioleta a la capa de revestimiento duro.

Aunque se formó la capa de revestimiento duro 3 sobre el sustrato 1 a través de la capa de imprimación 2 en los ejemplos anteriormente mencionados, se puede formar directamente sobre el sustrato 1 formado por resina de siloxano por medio del método de revestimiento por inmersión para cubrir el sustrato 1. En este caso también, cuando se utilizan los rayos de ultravioleta de vacío que tienen una longitud de onda que permea la capa de revestimiento duro 3, resulta deseable impurificar la capa de revestimiento duro 3 con el óxido metálico tal como ZnO, TiO, CaO o SnO. Los rayos ultravioletas de vacío descomponen los componentes de la resina del sustrato 1, empeorando de este modo la propiedad de adhesión en la frontera del sustrato 1 y la capa de revestimiento duro 3.

# REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una placa de resina transparente (100) en el que el sustrato de resina (1) se cubre con una capa de revestimiento duro (3), que comprende:  
5 una etapa de formación de dicha capa de revestimiento duro (3) a partir de polímero de silicona por medio de un método húmedo;  
una etapa de irradiación de rayos ultravioleta de vacío sobre una superficie de la capa de polímero de silicona por medio de una fuente de luz ultravioleta que tiene una longitud de onda menor de 200 nm, además del  
10 reformado únicamente de una región expuesta a la irradiación para dar lugar a una película endurecida principalmente formada por dióxido de silicio que tiene un espesor por debajo de 0,6  $\mu\text{m}$  más fino que la capa de polímero de silicona.
2. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato (1) es una sustrato de resina transparente.
3. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 1, en el que se forma una capa de imprimación (2) sobre dicho sustrato de resina (1) por medio del método húmedo y se forma una capa de revestimiento duro (3) sobre la misma.
- 20 4. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de silicona comprende resina de siloxano.
5. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 1, en el que se usa un láser excímero como fuente de luz.
- 25 6. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 1, en el que se usa una lámpara excímera como fuente de luz.
- 30 7. El método para producir una placa de resina transparente (100) de la reivindicación 6, en el que se añade un absorbente ultravioleta al polímero de silicona.
8. Una placa de resina transparente (100) que comprende:  
35 un capa de revestimiento duro (3) para cubrir un sustrato de resina transparente (100), en el que la capa de revestimiento duro (3) comprende un polímero de silicona, y una parte de una superficie de la capa de revestimiento duro (3) forma una película endurecida que tiene un espesor de película menor de 0,6  $\mu\text{m}$  principalmente formado por dióxido de silicio y además forma una superficie lisa con su polímero de silicona circunferencial.
- 40

Fig. 1

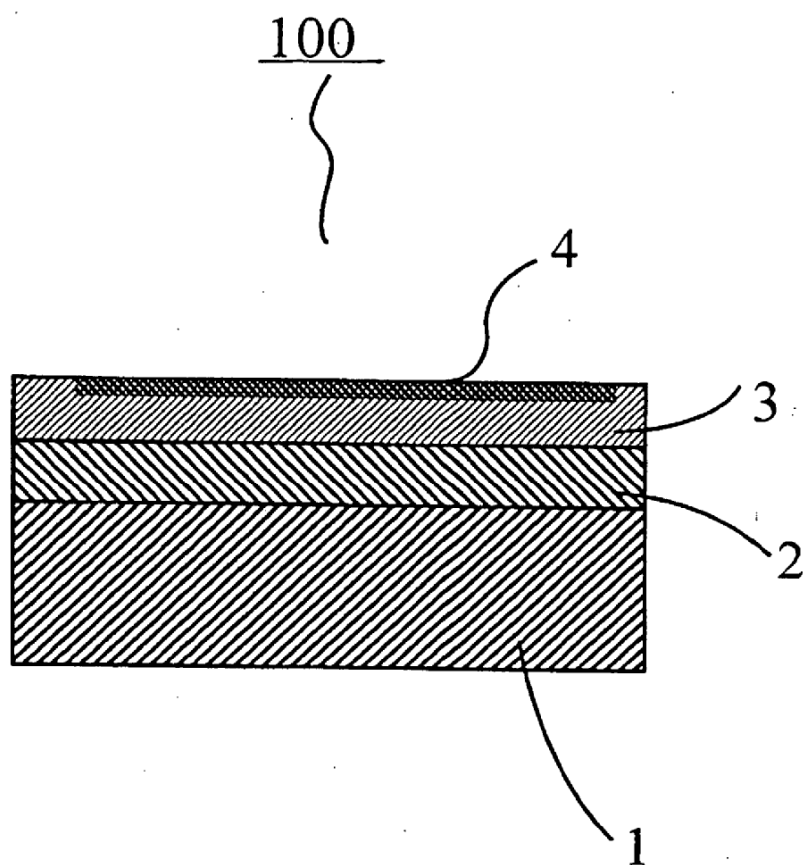
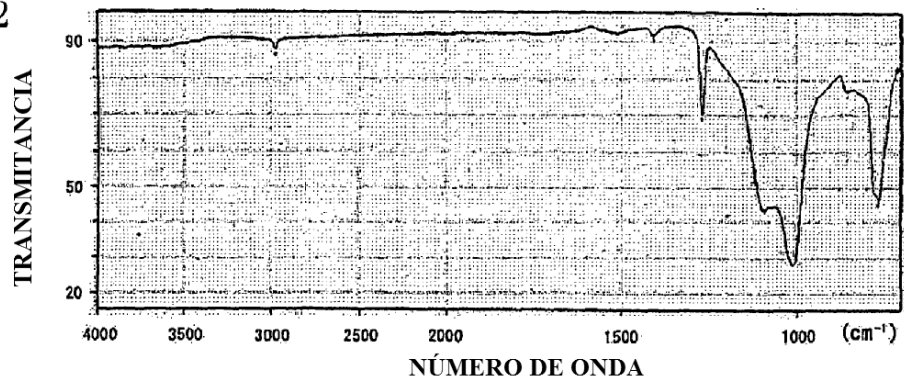
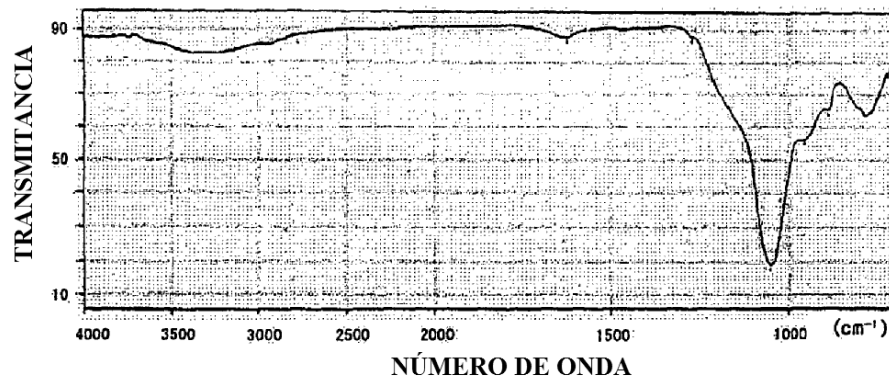


Fig. 2

A



B



C

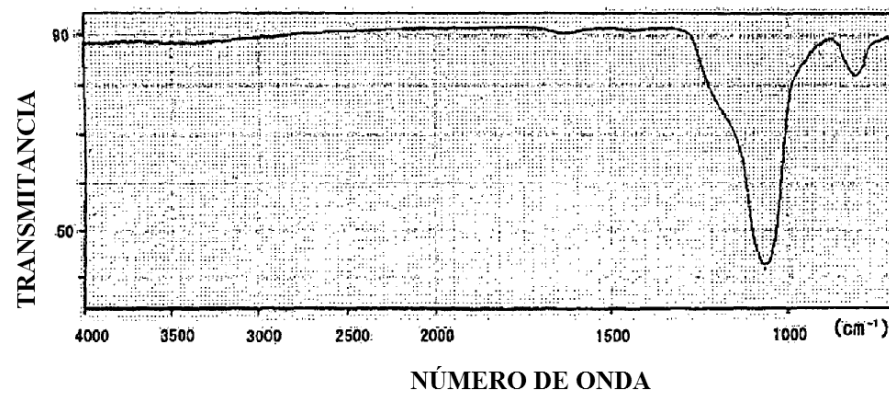


Fig. 3

A



B

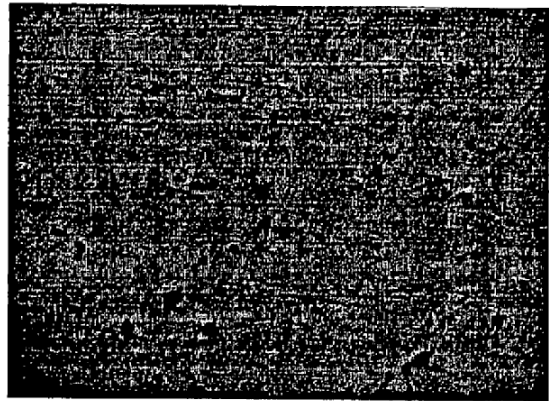
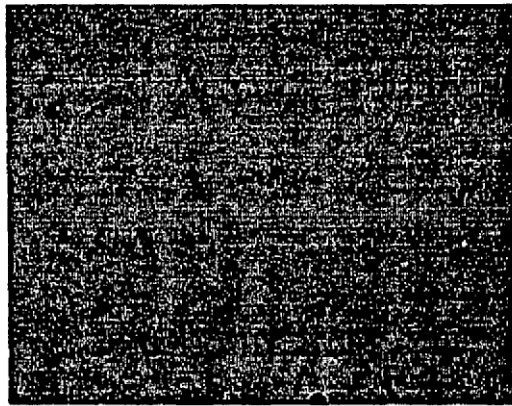
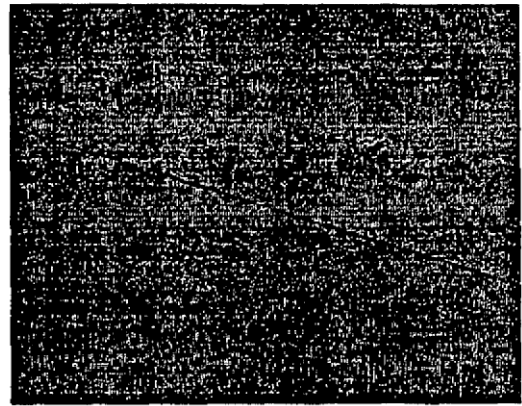


Fig. 4



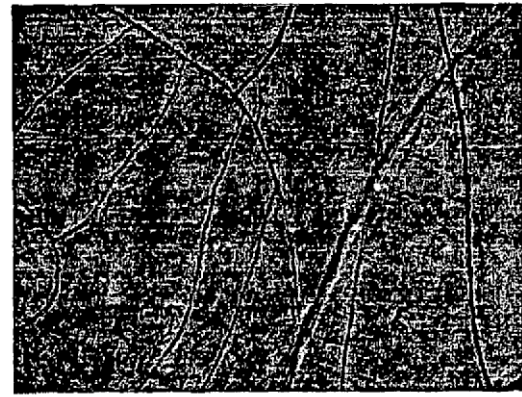
A (un espesor de 0,3  $\mu\text{m}$ )



B (un espesor de 0,6  $\mu\text{m}$ )



C (un espesor de 1  $\mu\text{m}$ )



D (un espesor de 2  $\mu\text{m}$ )

Fig. 5

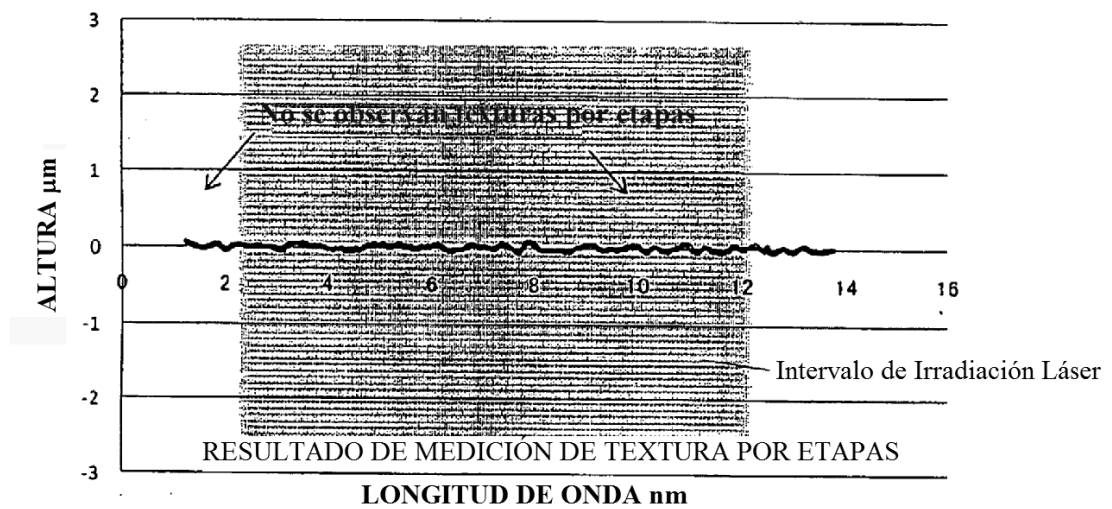


Fig. 6

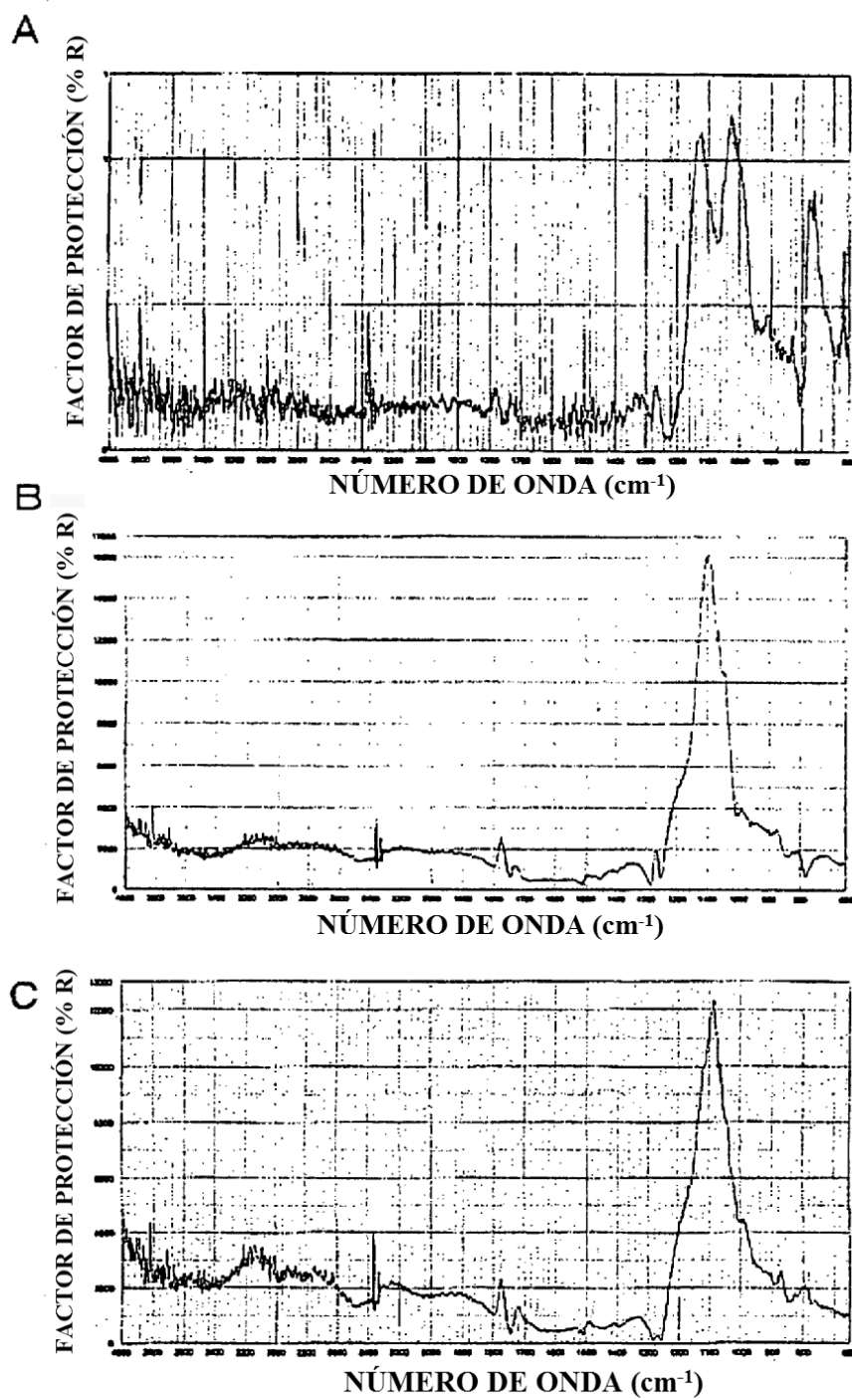




Fig. 7

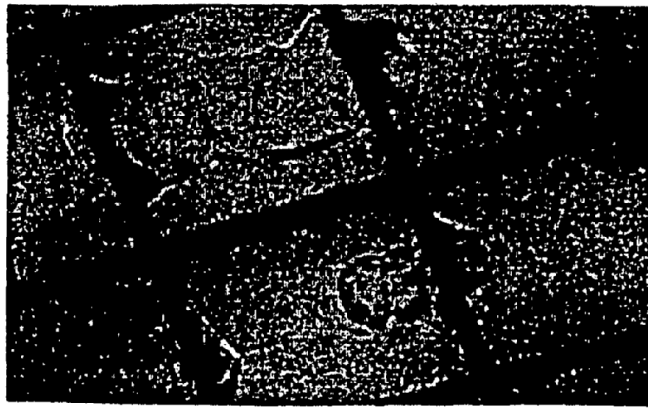


Fig. 8

