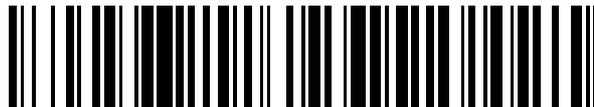


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 450**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/18** (2006.01)

**B32B 33/00** (2006.01)

**G02B 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2007 E 07853574 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2069144**

54 Título: **Película multicapas de control solar**

30 Prioridad:

**27.09.2006 US 528159**

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

**02.06.2014**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)  
3M CENTER P.O. BOX 33427  
ST. PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**PADIYATH, RAGHUNATH;  
QIU, ZAI-MING;  
THORSON, JAMES E. y  
WU, JUNG-SHENG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 464 450 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**

Película multicapas de control solar

**Antecedentes**

5 La presente invención se refiere en general a una película multicapas de control solar. La presente invención se refiere más en particular a una película multicapas de control solar que incluye nanopartículas que absorben luz infrarroja y fluoromateriales que imparten propiedades deseables.

Las películas plásticas teñidas y revestidas al vacío se han aplicado a ventanas para reducir la carga calorífica debido a la luz solar. Para reducir la carga calorífica, la transmisión solar se bloquea en las regiones del visible o el infrarrojo del espectro solar, es decir, a longitudes de onda en el intervalo de 400 nm a 2500 nm o mayor.

10 Las películas teñidas pueden, principalmente por absorción, controlar la transmisión de la luz visible y por consiguiente proporcionan una reducción del resplandor. Sin embargo, las películas teñidas en general no bloquean la energía solar del infrarrojo cercano y por consiguiente no son completamente eficaces como películas de control solar. Además, las películas teñidas a menudo se decoloran con la exposición solar. Además, cuando las películas se colorean con múltiples colorantes, los colorantes a menudo se decoloran a diferentes velocidades, produciendo un cambio de color no deseado a lo largo de la vida de la película.

15 Otras películas conocidas para ventanas son fabricadas usando metales grises depositados al vacío, tales como acero inoxidable, inonel, monel, cromo o aleaciones de cromo-níquel. Las películas de metales grises depositados ofrecen aproximadamente los mismos grados de transmisión en las regiones del visible e infrarrojo del espectro solar. Como resultado, las películas de metales grises son una mejora frente a películas teñidas con respecto al control solar. Las películas de metales grises son relativamente estables cuando se exponen a la luz, oxígeno y/o humedad, y en los casos en los que la transmisión de los revestimientos aumenta debido a la oxidación, los cambios de color en general no son detectables. Después de aplicación en vidrio transparente, los metales grises bloquean la transmisión de la luz en cantidades aproximadamente iguales de reflexión solar y absorción.

20 Las capas depositadas al vacío tales como plata, aluminio y cobre, controlan la radiación solar principalmente por reflexión y son útiles solo en un número limitado de aplicaciones debido al alto nivel de reflectancia de luz visible. Se consigue un grado modesto de selectividad (es decir, mayor transmisión de luz visible que transmisión de luz infrarroja) mediante algunos materiales reflectantes, tales como cobre y plata.

25 Es necesaria una película de control solar mejorada que tengan una alta transmisión de luz visible y que bloquee sustancialmente la radiación infrarroja, y tenga propiedades de limpieza y resistencia al rayado convenientes.

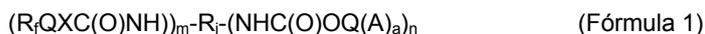
**30 Sumario**

En general, la presente invención se refiere a una película multicapas de control solar. La presente invención se refiere más en particular una película multicapas de control solar que incluye nanopartículas que absorben luz infrarroja y fluoromateriales que imparten propiedades deseables.

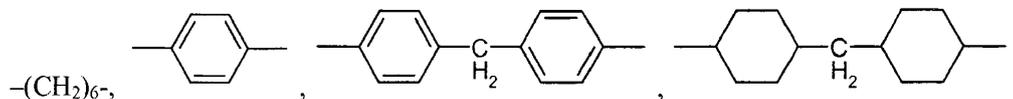
35 La invención incluye artículos que tienen una película multicapas que refleja la luz infrarroja, que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero; y una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde la capa de revestimiento duro incluye nanopartículas que absorben luz infrarroja dispersas en la misma y en donde la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del agua que es mayor que 70 grados, y un ángulo de contacto estático del hexadecano que es mayor que 50 grados.

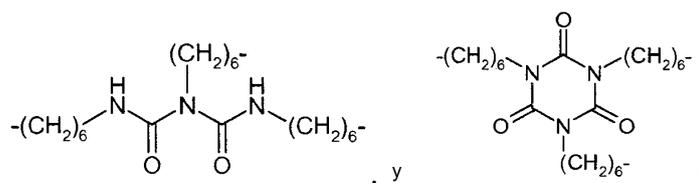
40 La invención también incluye artículos que tienen una película multicapas que refleja la luz infrarroja, que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero; y una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde la capa de revestimiento duro es el producto de reacción de una mezcla que incluye al menos un compuesto que contiene fluoro-acrilato reticulable, curable; al menos un compuesto no fluorado reticulable, curable; nanopartículas que absorben luz infrarroja; y al menos un iniciador de la polimerización.

45 Los compuestos que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:



en donde  $R_i$  es un resto de un multi-isocianato. Los  $R_i$  representativos incluyen, pero no se limitan a





X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>f</sub> es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula F(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>-, en donde cada R<sub>fc</sub> representa independientemente un grupo alquilo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

5 Los perfluoropoliéteres monovalentes de ejemplo de R<sub>fc</sub>O incluyen, pero no se limitan a, los que tienen unidades perfluoradas que se repiten de -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>)-, -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)-, -(CF(Z))-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)-, -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>CF(Z)O)-, -(CF<sub>2</sub>CF(Z)O)-, o combinaciones de los mismos. En estas unidades que se repitan, p típicamente es un número entero de 1 a 10. En algunas realizaciones, p es un número entero de 1 a 8, de 1 a 6, de 1 a 4, o de 1 a 3. El grupo Z es F, un grupo perfluoroalquilo, grupo perfluoroéter, perfluoropoliéter o un grupo perfluoroalcoxi, todos los cuales  
10 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. El grupo Z típicamente no tiene más de 12 átomos de carbono, no más de 10 átomos de carbono, no más de 9 átomos de carbono, no más de 4 átomos de carbono, no más de 3 átomos de carbono, no más de 2 átomos de carbono, o no más de 1 átomo de carbono. En algunas realizaciones, el grupo Z no puede tener más de 4 átomos de oxígeno, no más de 3 átomos de oxígeno, no más de 2 átomos de oxígeno, no más de 1 átomo de oxígeno, o puede no tener átomos de oxígeno. En estas estructuras de perfluoropoliéter, las diferentes unidades que se repiten pueden estar distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena. C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub> puede ser lineal o ramificado. Cada x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2, y en donde d es un número entero de 1 a 8. El peso molecular medio numérico de R<sub>f</sub> puede ser de 400 a 5000, en otra realización de 800 a 4000, y en otra realización más de 1000 a 3000.

20 Q es independientemente un grupo conector de valencia al menos 2, pero no limitado a -C(O)NR(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-, -C(O)NRCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-, -C(O)NRCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-, -CH<sub>2</sub>C[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] en donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, h es de 1 a 30, y j es de 2 a 20;

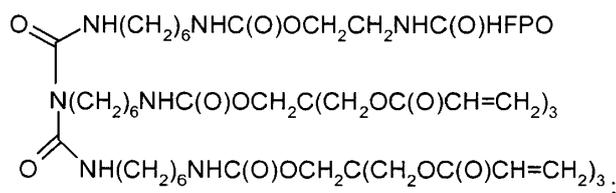
A es un grupo funcional (met)acrilo -XC(O)C(R<sup>2</sup>)=CH<sub>2</sub>, en donde R<sup>2</sup> es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F;

m es al menos 1;

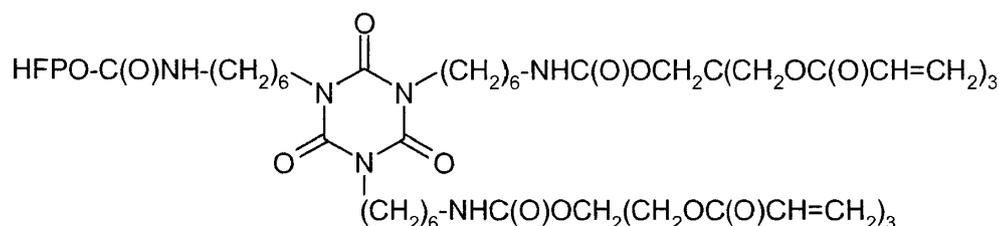
25 n es al menos 1;

a es de 1 a 6, con la condición de que m + n es de 2 a 10, y en la que cada unidad a la que se hace referencia mediante los subíndices m y n está unida a una unidad R<sub>i</sub>.

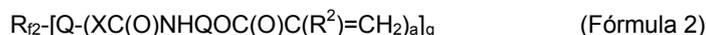
Los ejemplos específicos de compuestos que se ajustan a la fórmula (1) se muestran a continuación



30 y



Otros compuestos que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:

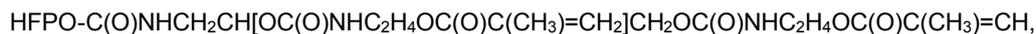


en donde X, Q, R<sup>2</sup> y a son como se han definido antes; y

35 g es 1 ó 2;

R<sub>f2</sub> es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula F(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-</sub> o un resto perfluoropoliéter divalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula -C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>O(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-</sub>, en la que R<sub>fc</sub>, x, y d son como se han definido antes. El peso molecular medio numérico de R<sub>f</sub> puede ser de 400 a 5000, de 800 a 4000, y de 1000 a 3000.

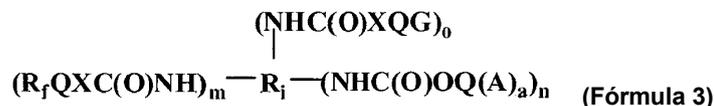
- 5 Los ejemplos de compuestos que contienen fluoro-acrilato específicos que se pueden usar en composiciones de revestimientos duros de la invención incluyen, pero no se limitan a,



- 10 HFPO-C(O)NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, o combinaciones de los mismos.

Otros compuestos más que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:

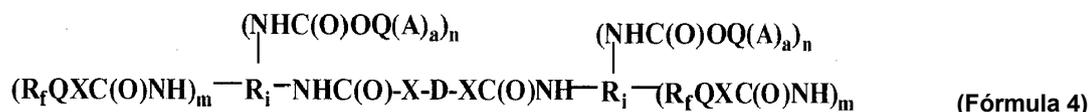


- 15 en donde R<sub>i</sub>, X, R<sub>f</sub>, Q, a, m, n, y A son como se han definido antes; y

G es grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, grupo alquilo/arilo sustituido con grupo funcional o una combinación de los mismos. Los ejemplos representativos de grupos funcionales incluyen, pero no se limitan a, -Si(OMe)<sub>3</sub>, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>i</sub>R<sup>3</sup>, y -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> es un alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, e i es de 5 a 5000;

o es al menos 1;

- 20 Otros compuestos más que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:



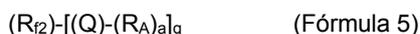
en donde R<sub>f</sub>, Q, X, A, R<sub>i</sub>, m, a, y n son como se han definido antes; y

- 25 D es un resto que contiene grupo reactivo con isocianato divalente o q-valente, D(XH)<sub>q</sub>, los ejemplos de los cuales incluyen alquileno, arileno, alcarileno, fluoroalquileno, perfluoroalquileno o aralquileno, los cuales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y opcionalmente incluyen heteroátomos tales como O, N, y S. q es de 2 a 6. En una realización q es 2.

- 30 La fórmula 4 es el producto de reacción de R<sub>i</sub>(NCO)<sub>m+n+1</sub> y D(XH)<sub>2</sub>, tal como un diol, ditiole o diamina para formar (OCN)<sub>m+n</sub>R<sub>i</sub>-NHC(O)X-D-XC(O)NH-R<sub>i</sub>(NCO)<sub>m+n</sub>, seguido de la reacción con R<sub>f</sub>-Q-XH y (A)<sub>a</sub>-Q-OH. También se podría haber usado un compuesto químico reactivo con multiisocianato, D(XH)<sub>q</sub>, para obtener compuestos similares a la fórmula 4, sustituyendo D(XH)<sub>2</sub>. Los dioles representativos de D(QXH)<sub>q</sub>, donde q es 2, incluyen, pero no se limitan a diol no fluorado tal como HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH y HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; dioles fluoroquímicos tales como HOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>CF<sub>2</sub>-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, HOCH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, y
- 35 H(OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH (Fox-Diol, que tiene un PM de aproximadamente 1342 y disponible en Omnova Solutions Inc. of Akron, Ohio); y diol funcionalizado tal como CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, hexaacrilato de hidantoína (HHA), preparado como se describe en el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 4.262.072 de Wendling et al, y CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Cuando D contiene -C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>O(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-</sub>, m es opcionalmente cero.

- 40 Otros compuestos más que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen compuestos de fluoroacrilato que no son uretano de fórmula 5:



en donde R<sub>f2</sub> es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula F(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-</sub>, o grupo perfluoropoliéter divalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula

-C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>O(R<sub>fc</sub>)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>- con peso molecular medio numérico de 400 a 5000, en una realización de 800 a 4000, en otra realización de 1000 a 3000, en donde R<sub>fc</sub>, d, y x son como se han definido antes;

Q es como se ha definido antes; y

R<sub>A</sub> es un grupo reactivo con radicales libres, tal como grupo (met)acrilo, alilo o vinilo; a es de 1 a 6, y g es 1 ó 2.

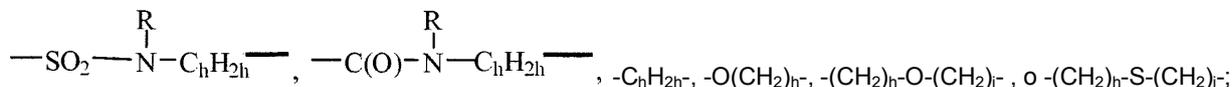
- 5 Los compuestos de fluoro-acrilato no uretanos con grupo (met)acrilo de fórmula 5 de ejemplo, que se pueden usar en composiciones de revestimientos duros de la invención incluyen, pero sin limitarse a ellos, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, HFPO-C(O)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H, HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HFPO-C(O)OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)-HFPO)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)-HFPO)CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, o combinaciones de los mismos.

- 20 Otros compuestos más que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:



- en donde, R<sub>f3</sub> es un grupo perfluoroalquilo monovalente o un grupo polifluoroalquilo que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Los R<sub>f3</sub> de ejemplo incluyen, pero no se limitan a C<sub>d</sub>F<sub>2d+1</sub>-, en donde d es de 1 a 8; CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>-; CF<sub>3</sub>CHFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-; CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-; CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-; n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-; H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; o n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-.

J es un grupo de unión divalente, seleccionado de, pero no limitado a

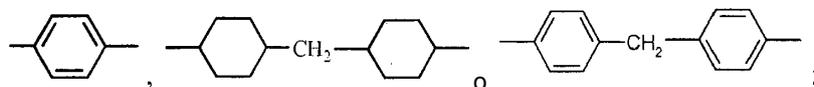


R es H o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

h es de 1 a 30;

- 30 j es de 2 a 10;

K es el resto de un diisocianato con un grupo alquileo simétrico no ramificado, grupo arileno o grupo aralquileo. El K de ejemplo incluye, pero no se limita a -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-,



b es de 1 a 30;

- 35 v es de 1 a 3;

y es de 1 a 6; y

R<sup>2</sup> es H, CH<sub>3</sub>, o F.

- Los compuestos de fluoro-acrilato con grupo (met)acrilo de fórmula 6 de ejemplo, que se pueden usar en composiciones de revestimientos duros de la invención incluyen, pero no se limitan a, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (MeFBSE-MDI-HEA), C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)Me=CH<sub>2</sub> (MeFBSE-HDI-HEMA), C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NHC(O)-OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (MeFBSE-HDI-BA), C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NHC(O)-OC<sub>12</sub>H<sub>24</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (MeFBSE-HDI-DDA), CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), CF<sub>3</sub>CHFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>CHFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-MDI-HEA), CF<sub>3</sub>CHFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>CHFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-MDI-HEA), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-

C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-  
 C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH-MDI-HEA), C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NMeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-  
 C(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (MeFBSE-MDI-(SR-444C)), o combinaciones de los  
 mismos.

- 5 La invención también incluye artículos de control de la luz para bloquear la luz infrarroja de una fuente de luz infrarroja, que incluyen una película multicapas que refleja la luz infrarroja que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero; una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde la capa de revestimiento duro es el producto de reacción de una mezcla que incluye: un compuesto que contiene fluoro-acrilato reticulable, curable; un compuesto orgánico no fluorado reticulable, curable; nanopartículas  
 10 que absorben luz infrarroja; y un iniciador de la polimerización; y un sustrato dispuesto adyacente a la película multicapas que refleja la luz infrarroja.

### Breve descripción de los dibujos

La presente solicitud se puede entender de forma más completa teniendo en cuenta la siguiente descripción detallada de diferentes realizaciones de la invención en relación con los dibujos que acompañan, en los que:

- 15 La fig. 1 es una vista en perspectiva de una película multicapas;

La fig. 2 ilustra esquemáticamente una realización de un artículo de película multicapas de control solar; y

La fig. 3 ilustra esquemáticamente otra realización de un artículo de película multicapas de control solar;

- Aunque la invención es susceptible de diferentes modificaciones y formas alternativas, se han mostrado formas específicas de la misma a modo de ejemplo en los dibujos y se describirán con detalle. Sin embargo, debe  
 20 entenderse que la intención no es limitar la invención a las realizaciones particulares descritas. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que están dentro del espíritu y alcance de la invención.

### Descripción detallada

- La película multicapas de control solar de la presente invención, se cree que se puede aplicar a una variedad de  
 25 aplicaciones que necesitan control solar incluyendo, por ejemplo, aplicaciones en arquitectura y transporte. En algunas realizaciones, el artículo de película multicapas de control solar incluye una capa de nanopartículas que absorbe luz infrarroja dispuesta sobre una película multicapas que refleja la luz infrarroja. En algunas realizaciones, el artículo de película multicapas de control solar incluye una película multicapas que refleja la luz infrarroja  
 30 dispuesta entre una capa de nanopartículas que absorbe luz infrarroja y una capa adhesiva. La película de control solar se puede adherir a un sustrato óptico tal como, por ejemplo, un sustrato de vidrio. Estos ejemplos, y los ejemplos discutidos a continuación, proporcionan una apreciación de la aplicabilidad de la película multicapas de control solar descrita, pero no deben interpretarse en un sentido limitante.

- El término "polímero" o "polimérico" se entenderá que incluye polímeros, copolímeros (p. ej., polímeros formados usando dos o más monómeros diferentes), oligómeros y combinaciones de los mismos, así como polímeros,  
 35 oligómeros o copolímeros. Están incluidos tanto los copolímeros de bloques como aleatorios, salvo que se indique otra cosa.

Como se usa en la presente memoria, "compuesto que contiene fluoro-acrilato" o "aditivo que contiene fluoro-acrilato"; o "compuesto de fluoro-acrilato no uretano" o "aditivo de fluoro-acrilato no uretano" pueden referirse a un compuesto específico o una mezcla de compuestos.

- 40 Salvo que se indique otra cosa, todos los números que expresan características de tamaño, cantidades y propiedades físicas usadas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, debe entenderse que están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la memoria descriptiva anterior y reivindicaciones adjuntas, son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que los expertos en la técnica quieren obtener usando  
 45 las enseñanzas descritas en la presente memoria.

- La expresión "resina dura" o "revestimiento duro" significa que el polímero curado resultante presenta un alargamiento de rotura menor de 50 ó 40 ó 30 ó 20 ó 10 ó 5 por ciento evaluado de acuerdo con el procedimiento ASTM D-882-91. En algunas realizaciones, el polímero de resina dura puede presentar un módulo de elasticidad mayor que 6,89x10<sup>8</sup> pascales (100 kpsi) cuando se evalúa según el procedimiento ASTM D-882-91. En algunas  
 50 realizaciones, el polímero de resina dura puede presentar un valor de turbidez menor de 10% o menor de 5% cuando se ensaya en una máquina de ensayo de abrasión de Taber de acuerdo con ASTM D 1044-99 bajo una carga de 500 g y 50 ciclos (la turbidez se puede medir con un medidor de turbidez Haze-Gard Plus, BYK- Gardner, MD).

Como se usa en el contexto de la composición de revestimiento duro, un "porcentaje en peso" o "% en peso" de un

componente particular se refiere a la cantidad (en peso) del componente particular en la composición de revestimiento duro después de haber separado el disolvente de la composición de revestimiento duro pero antes de haber curado la composición de revestimiento duro para formar la capa de revestimiento duro.

5 El término "adyacente" se refiere a un elemento que está muy cerca de otro elemento e incluye elementos que se tocan unos con otros y además incluye elementos que están separados por una o más capas dispuestas entre los elementos.

La cita de intervalos numéricos mediante puntos finales incluye todos los números incluidos dentro de ese intervalo (p. ej., de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, y 5) y cualquier intervalo dentro del intervalo.

10 Como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la", incluyen las referencias plurales salvo que el contenido dicte claramente otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "una capa de nanopartículas" incluye dos o más capas de nanopartículas. Como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, el término "o" se usa en general en el sentido que incluye "y/o" salvo que el contenido dicte claramente otra cosa.

15 Esta descripción describe en general una película multicapas que incluye una capa de nanopartículas que absorbe luz infrarroja dispuesta sobre la película multicapas polimérica. En muchas realizaciones, una película multicapas que refleja la luz infrarroja tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero, y adyacente a la película multicapas hay una capa de nanopartículas que absorbe luz infrarroja. La capa de nanopartículas incluye una pluralidad de nanopartículas de óxido metálico. En algunas realizaciones, la película multicapas está dispuesta adyacente a un sustrato óptico tal como vidrio para formar un artículo de control solar. En  
20 algunas realizaciones, la película multicapas tiene una transmisión de luz visible media de al menos 45% y una transmisión de luz infrarroja media para luz de 780 nm a 2500 nm menor de 15%.

La figura 1 ilustra la película óptica multicapas 20. La película incluye capas individuales 22, 24. Las capas tienen diferentes características de índice de refracción de modo que algo de luz es reflejada en interfases entre capas adyacentes. Las capas son suficientemente delgadas de modo que la luz reflejada en una pluralidad de interfases  
25 sufre interferencia constructiva o destructiva con el fin de dar a la película las propiedades de reflexión y transmisión deseadas. Para películas ópticas diseñadas para reflejar la luz de longitudes de onda ultravioleta, visible o infrarrojo cercano, cada capa en general tiene un grosor óptico (es decir, un grosor físico multiplicado por el índice de refracción) menor de aproximadamente 1 micrómetro. Sin embargo, también se pueden incluir capas más gruesas, como capas exteriores en las superficies externas de la película, o capas límite protectoras dispuestas en la película que separa paquetes de capas.  
30

Las propiedades de reflexión y transmisión de la película óptica multicapas 20, son una función de los índices de refracción de las capas respectivas (es decir, microcapas). Cada capa se puede caracterizar, al menos en posiciones localizadas en la película, por índices de refracción en el plano  $n_x$ ,  $n_y$ , y un índice de refracción  $n_z$  asociado con un eje de grosor de la película. Estos índices representan el índice de refracción del material objeto  
35 para luz polarizada a lo largo de ejes mutuamente ortogonales x, y, y z (véase la figura 1). En la práctica, los índices de refracción están controlados por las condiciones de procesamiento y selección de materiales acertada. La película 20 se puede hacer por coextrusión típicamente de decenas o centenares de capas de dos polímeros A y B que alternan, seguido opcionalmente por el paso del extruido de multicapas a través de una o más boquillas de multiplicación, y después estiramiento u orientación de otra forma del extruido para formar una película final. La película resultante está compuesta típicamente de decenas o cientos de capas individuales cuyos grosores e índices de refracción están diseñados para proporcionar una o más bandas de reflexión en la región o regiones deseadas del espectro, tales como en la visible, infrarrojo cercano y/o infrarrojo. Con el fin de lograr una alta reflectancia con un número de capas razonable, capas adyacentes pueden presentar una diferencia en el índice de refracción ( $\Delta n_x$ ) para luz polarizada a lo largo del eje x, de al menos 0,05. En algunas realizaciones, si se desea la alta reflectancia para dos polarizaciones ortogonales, entonces las capas adyacentes también presentan una diferencia en el índice de refracción ( $\Delta n_y$ ) para la luz polarizada a lo largo del eje y, de al menos 0,05. En otras realizaciones, la diferencia del índice de refracción  $\Delta n_y$  puede ser menor de 0,05 o 0 para producir una pila de multicapas que refleja normalmente la luz incidente de un estado de polarización y transmite normalmente la luz incidente de un estado de polarización ortogonal.  
45

Si se desea, la diferencia de índice de refracción ( $\Delta n_z$ ) entre capas adyacentes para luz polarizada a lo largo del eje z también se puede diseñar para conseguir propiedades de reflectancia deseables para el componente de polarización p de luz incidente oblicua. Para que sirva de explicación, en cualquier punto de interés de una película óptica multicapas, se considerará que el eje x está orientado en el plano de la película de manera que la magnitud  $\Delta n_x$  es un máximo. Por lo tanto, la magnitud de  $\Delta n_y'$  puede ser igual o menor que (pero no mayor que) la magnitud de  $\Delta n_x$ . Además, la selección de con que capa de material empezar en el cálculo de las diferencias  $\Delta n_x$ ,  $\Delta n_y$ ,  $\Delta n_z$  viene dictada por la necesidad de que  $\Delta n_x$  no sea negativo. En otras palabras, las diferencias de índice de refracción entre dos capas que forman una interfase son  $\Delta n_j = n_{1j} - n_{2j}$ , donde  $j = x, y, o z$  y donde las designaciones de las capas 1, 2 se eligen de modo que  $n_{1x} \geq n_{2x}$ , es decir,  $\Delta n_x \geq 0$ .  
50  
55

Para mantener una alta reflectancia de la luz polarizada p en ángulos de incidencia oblicuos, el desajuste del índice

z  $\Delta n_z$  entre capas se puede controlar para que sea sustancialmente menor que la diferencia de índice de refracción en el plano máxima  $\Delta n_x$ , de modo que  $\Delta n_z \leq 0,5 \cdot \Delta n_x$ . En una realización,  $\Delta n_z \leq 0,25 \cdot \Delta n_x$ . Un desajuste del índice z de magnitud cero o cercana a cero da interfases entre capas cuya reflectancia para la luz polarizada p es constante o casi constante en función del ángulo de incidencia. Además, el desajuste del índice z  $\Delta n_z$  se puede controlar para tener polaridad opuesta comparado con la diferencia de índice en el plano  $\Delta n_x$ , es decir  $\Delta n_z < 0$ . Esta condición da interfases cuya reflectancia para la luz polarizada p aumenta con ángulos crecientes de incidencia, como es el caso para la luz polarizada s.

Se han descrito películas ópticas multicapas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.610.724 (Rogers); patente de EE.UU. 3.711.176 (Alfrey, Jr. et al.), "Highly Reflective Thermoplastic Optical Bodies For Infrared, Visible or Ultraviolet Light"; patente de EE.UU. 4.446.305 (Rogers et al.); patente de EE.UU. 4.540.623 (Im et al.); patente de EE.UU. 5.448.404 (Schrenk et al.); patente de EE.UU. 5.882.774 (Jonza et al.) "Optical Film"; patente de EE.UU. 6.045.894 (Jonza et al.) "Clear to Colored Security Film"; patente de EE.UU. 6.531.230 (Weber et al.) "Color Shifting Film"; publicación PCT WO 99/39224 (Ouderkerk et al.) "Infrared Interference Filter"; y publicación de patente de EE.UU. 2001/0022982 A1 (Neavin et al.), "Apparatus For Making Multilayer Optical Films", todas las cuales se incorporan en la presente memoria por referencia. En dichas películas ópticas multicapas poliméricas, se usan materiales polímeros de forma predominante o exclusiva en la composición de las capas individuales. Dichas películas pueden ser compatibles con procedimientos de fabricación de gran volumen, y se pueden hacer en láminas grandes y productos en rollo.

La película multicapas puede estar formada por cualquier combinación útil de capas de tipos de polímeros que alternan. En muchas realizaciones, al menos una de las capas de polímero que alternan es birrefringente y orientada. En algunas realizaciones, una de las capas de polímero que alternan es birrefringente y orientada y la otra capa de polímero que alterna es isotrópica. En algunas realizaciones, la película óptica multicapas está formada por capas alternas de un primer tipo de polímero que incluye poli(tereftalato de etileno) (PET) o copolímero de poli(tereftalato de etileno) (coPET) y un segundo tipo de polímero que incluye poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o un copolímero de poli(metacrilato de metilo) (coPMMA). En otra realización, la película óptica multicapas está formada por capas alternas de un primer tipo de polímero que incluye poli(tereftalato de etileno) y un segundo tipo de polímero que incluye un copolímero de poli(metacrilato de metilo y acrilato de etilo). En otra realización, la película óptica multicapas está formada por capas alternas de un primer tipo de polímero que incluye un poli(tereftalato de etileno) glicolado (PETG - un copolímero de tereftalato de etileno y un segundo resto de glicol tal como, por ejemplo, ciclohexanodimetanol) o un copolímero de un poli(tereftalato de etileno) glicolado (coPETG) y un segundo tipo de polímero que incluye poli(naftalato de etileno) (PEN) o un copolímero de poli(naftalato de etileno) (coPEN). En otra realización, la película óptica multicapas está formada por capas alternas de un primer tipo de polímero que incluye poli(naftalato de etileno) o un copolímero de poli(naftalato de etileno) y un segundo tipo de polímero que incluye poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de poli(metacrilato de metilo). Se describen combinaciones útiles de capas de tipos de polímeros que alternan en los documentos US 6.352.761 y US 6.797.396, que se incorporan por referencia en la presente memoria.

La figura 2 ilustra esquemáticamente una realización de un artículo de película multicapas de control solar 100. La película 100 incluye una película multicapas que refleja la luz infrarroja 110 que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero, como se ha descrito antes. Una capa de revestimiento duro que absorbe luz infrarroja 120 está dispuesta adyacente a la película multicapas 110. Una capa adhesiva 130 está dispuesta sobre la película multicapas 110. Una capa desprendible o sustrato 140 está dispuesto sobre la capa adhesiva 130. Una segunda capa de revestimiento duro opcional 150 puede estar dispuesta adyacente a la película multicapas 110.

En muchas realizaciones, la película 100 incluye una película multicapas que refleja la luz infrarroja 110 que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero, como se ha descrito antes y una película de revestimiento duro 120 está dispuesta adyacente a la película multicapas 110. En algunas realizaciones, la capa de revestimiento duro 120 incluye un óxido metálico disperso en un aglutinante polimérico curado. En algunas realizaciones, esta capa de revestimiento duro 120 tiene un grosor en el intervalo de 1 a 20 micrómetros, o de 1 a 10 micrómetros, o de 1 a 5 micrómetros. Una capa adhesiva 130 está dispuesta sobre la película multicapas 110. Una capa desprendible o sustrato óptico 140 está dispuesto sobre la capa adhesiva 130.

La figura 3 ilustra esquemáticamente otra realización de un artículo de una película multicapas de control solar 200. La película 200 incluye una película multicapas que refleja la luz infrarroja 210 que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero, como se ha descrito antes. Una película de revestimiento duro 220 está dispuesta adyacente a la película multicapas 210. Una capa adhesiva intermedia opcional 270 está dispuesta entre la capa de revestimiento duro 220 y la película multicapas 210. Una capa adhesiva 230 está dispuesta sobre la película multicapas 210. Una capa desprendible o sustrato óptico 240 puede estar dispuesto sobre la capa adhesiva sensible a la presión 230. Una segunda capa de revestimiento duro opcional 250 puede estar dispuesta sobre la película multicapas 210. Una capa polimérica intermedia opcional 260 está dispuesta entre la segunda capa de revestimiento duro opcional 250 y la capa adhesiva intermedia 270.

Las construcciones de artículos de películas multicapas anteriores proporcionan mejores artículos de película de control solar. En algunas realizaciones, el artículo de película multicapas tiene una transmisión de luz visible media

- (de 400 a 780 nm) de al menos 45% y una transmisión de luz infrarroja media para luz de 780 nm a 2500 nm menor de 10% o menor de 15%. En algunas realizaciones, el artículo de película multicapas tiene una transmisión de luz visible media de al menos 60% y una transmisión de luz infrarroja de 20% o menor, sustancialmente para todas las longitudes de onda entre 950 nm y 2500 nm. En algunas realizaciones, el artículo de película multicapas tiene una reflexión de la luz media entre 780 y 1200 nm de 50% o más y una transmisión de la luz media entre 1400 y 2500 nm de 50% o menos. En otras realizaciones, el artículo de película multicapas tiene una reflexión de la luz media entre 780 y 1200 nm de 80% o más y una transmisión de la luz media entre 1400 y 2500 nm de 20% o menos. En otras realizaciones más, el artículo de película multicapas tiene una reflexión de la luz media entre 780 y 1200 nm de 90% o más y una transmisión de la luz media entre 1400 y 2500 nm de 5% o menos.
- 5
- 10 En algunas realizaciones de la invención, la capa de revestimiento duro que se forma a partir de una mezcla de revestimiento duro, incluye materiales que absorben luz infrarroja, y la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del agua mayor que 70 grados. En otra realización más, la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del agua que es mayor que 90 grados. En una realización adicional, la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del agua que es mayor que 100 grados.
- 15 En una realización de la invención, la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del hexadecano (aceite) que es mayor que 50 grados.
- En una realización de la invención, son propiedades convenientes una combinación de energía superficial baja (p. ej., antisuciedad, resistente a manchas, repelencia al aceite y/o agua) y durabilidad (p. ej., resistencia a la abrasión) para la capa de revestimiento duro. La capa de revestimiento duro en algunas realizaciones de la invención, también puede funcionar para reducir la pérdida de resplandor mientras que se mejora la durabilidad y transparencia óptica.
- 20 La energía superficial se puede caracterizar por diferentes métodos tales como el ángulo de contacto y la repelencia a la tinta, determinado por los métodos de ensayo descritos en los ejemplos. En esta solicitud, "repelente a las manchas" se refiere a un tratamiento de superficie que presenta un ángulo de contacto estático con el agua de al menos 70 grados. En una realización, el ángulo de contacto es al menos 80 grados y en otra realización al menos 90 grados. Alternativamente, o además de ello, el ángulo de contacto de avance con hexadecano es al menos 50 grados y en otra realización al menos 60 grados. La energía superficial baja da como resultado propiedades de antisuciedad y de repelencia a las manchas y además hace que la superficie expuesta sea fácil de limpiar. Otro indicador de energía superficial baja se refiere a la extensión con que la tinta de un bolígrafo o rotulador se perla cuando se aplica a la superficie expuesta. La capa superficial y los artículos presentan "repelencia a la tinta" cuando la tinta de bolígrafos y rotuladores se perla en gotitas discretas y se puede retirar fácilmente limpiando la superficie expuesta con pañuelos o toallitas de papel, tales como pañuelos de papel disponibles en Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA con la denominación comercial "SURPASS FACIAL TISSUE."
- 25 La durabilidad se puede definir en términos de resultados de la combinación de los ensayos de resistencia a disolventes y los ensayos de resistencia a la abrasión con lana de acero obtenida de Rhodes-American, una sección de Homax Products, Bellingham, Washington con la denominación comercial "#0000-Super-Fine", con un peso de 500 gramos aplicado al estilete y rascado durante 300 veces, como se describe en los ejemplos.
- 30 En algunas realizaciones, las nanopartículas de óxido metálico incluyen óxido de indio y estaño, óxido de indio y estaño dopado, óxido de antimonio y estaño u óxido de antimonio y estaño dopado, en un material polimérico. La capa de nanopartículas puede tener cualquier grosor útil tal como, por ejemplo, de 1 a 10 o de 2 a 8 micrómetros. La capa de nanopartículas puede incluir nanopartículas con cualquier carga útil o % en peso, tal como, por ejemplo, de 30 a 90% en peso, de 40 a 80% en peso, o de 50 a 80% en peso. En muchas realizaciones, la capa de nanopartículas no es conductora. Las composiciones de nanopartículas están disponibles en el comercio, por ejemplo, en Advanced Nano Products Co., LTD., Corea del Sur, con los nombres comerciales TRB-PASTE™ SM6080(B), SH7080, SL6060. En otra realización, las nanopartículas de óxido metálico incluyen óxido de cinc y/u óxido de aluminio, dichos óxidos están disponibles en GfE Metalle und Materialien GmbH, Alemania.
- 35 La capa adhesiva 130 descrita antes, puede incluir cualquier tipo de adhesivo que permita que la película multicapas de control solar se fije al sustrato. Con el fin de unir la película de control solar al vidrio, una superficie de la película de control solar se reviste con el adhesivo y se retira una lámina desprendible de la capa adhesiva antes de aplicar la película al sustrato. Se pueden incorporar aditivos de absorción ultravioleta en la capa adhesiva.
- 40 En una realización, el adhesivo de la capa adhesiva 130 es un adhesivo sensible a la presión (PSA). En otra realización, el adhesivo es un adhesivo curable con humedad. En realizaciones que usan un PSA, el PSA es una película de PSA ópticamente transparente tal como un adhesivo sensible a la presión de poliacrilato. El Pressure-Sensitive Tape Council (Consejo de cintas adhesivas sensibles a la presión) ha definido los adhesivos sensibles a la presión como un material con las siguientes características: (1) pegajosidad permanente y adhesiva, (2) adherencia solo con presión de los dedos, (3) capacidad suficiente para mantenerse en un adherente, (4) suficiente fuerza cohesiva, y (5) no requiere activación por una fuente de energía. Los PSA normalmente son pegajosos a las temperaturas de montaje, que típicamente es temperatura ambiente o mayor (es decir, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C o mayor). Los materiales que se ha encontrado que funcionan bien como PSA son polímeros diseñados y formulados para que presenten las propiedades viscoelásticas requeridas que dan como
- 45
- 50
- 55

resultado un equilibrio deseado de pegajosidad, adherencia de la película y resistencia a la cizalladura a la temperatura de montaje. Los polímeros usados más habitualmente para preparar PSA son polímeros basados en caucho natural, caucho sintético (p. ej., copolímeros de estireno/butadieno (SBR) y copolímeros de bloques de estireno/isopreno/estireno (SIS)), elastómeros de silicona, poli-alfa-olefinas, y diferentes (met)acrilatos (p. ej., acrilato y metacrilato). De estos, los PSA de polímero basado en (met)acrilato se han convertido en una clase de PSA para la presente invención debido a su transparencia óptica, permanencia de propiedades a lo largo del tiempo (estabilidad en el envejecimiento) y versatilidad de niveles de adherencia, por nombrar solo algunos de sus beneficios.

5 El forro desprendible descrito antes puede estar formado de cualquier material útil tal como, por ejemplo, polímeros o papel y puede incluir un revestimiento desprendible. Los materiales adecuados para usar en los revestimientos desprendibles incluyen, pero no se limitan a fluoropolímeros, acrílicos y siliconas diseñados para facilitar el desprendimiento del forro desprendible del adhesivo.

10 El sustrato descrito antes puede estar formado de cualquier material útil y en muchas realizaciones es un sustrato óptico. En algunas realizaciones, el sustrato está formado de un material polimérico tal como, por ejemplo, triacetato de celulosa, policarbonato, poliácrlato, polipropileno o poli(tereftalato de etileno). En otras realizaciones, el sustrato está formado de un material inorgánico tal como, por ejemplo, cuarzo, vidrio, zafiro, YAG o mica. El sustrato puede tener cualquier grosor útil. En una realización, el sustrato es vidrio para automóviles y para arquitectura. En algunas realizaciones que incluyen sustratos de vidrio transparente como sistema vidriado, el sistema vidriado tiene un coeficiente de sombra de 0,68 o menor, o 0,6 o menor, o 0,55 o menor, o 0,50 o menor, a una  $T_{VIS}$  de 70% o mayor.

15 La capa de revestimiento duro puede mejorar la durabilidad del sustrato durante el procesamiento y durante el uso del producto final. La capa de revestimiento duro puede incluir cualquier material útil, tal como revestimientos duros basados en sílice, revestimientos duros de siloxano, revestimientos duros de melamina, revestimientos duros acrílicos, y similares. El revestimiento duro puede tener cualquier grosor útil tal como, por ejemplo, de 1 a 20 micrómetros, o de 1 a 10 micrómetros, o de 1 a 5 micrómetros.

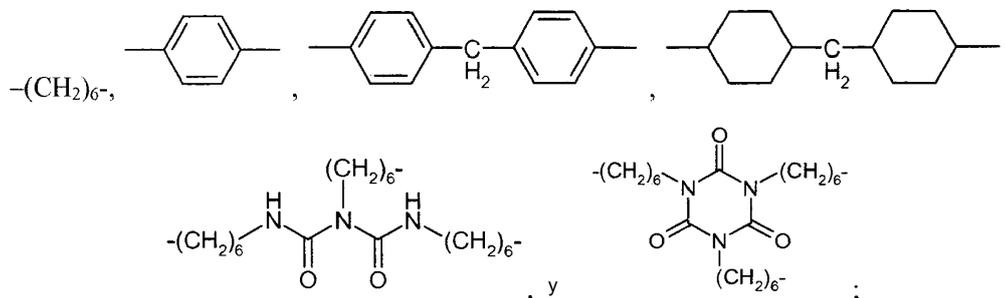
20 En una realización de la invención, la capa de revestimiento duro en general incluye el producto de reacción de una mezcla que incluye un compuesto que contiene fluoro-acrilato que es curable y reticulable; un compuesto no fluorado curable, reticulable; un material que absorbe luz infrarroja; y un iniciador de la polimerización.

25 En una realización de la presente invención, el aditivo que contiene fluoro-acrilato es un perfluoropoliéter-uretano que tiene un resto de perfluoropoliéter monovalente y un grupo terminal multiacrilato. En dicha realización, este aditivo de ejemplo se puede combinar con un material de revestimiento duro basado en hidrocarburo (por ejemplo, uno basado en acrilato) convencional como el compuesto no fluorado curable, reticulable. El aditivo se añade en menos de 10% en peso, y en una realización menos de 5% en peso. En otra realización más, se añade entre 0,05 y 5% en peso del aditivo.

Los compuestos que contienen fluoro-acrilato de ejemplo incluyen:



en donde  $R_i$  es un resto de un multi-isocianato. Los  $R_i$  representativos incluyen, pero no se limitan a aquellos tales como

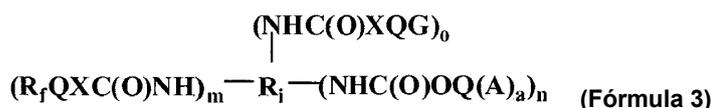


40 X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_f$  es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d-}$ , en donde cada  $R_{fc}$  representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los perfluoropoliéteres monovalentes de ejemplo de  $R_{fc}O$  incluyen, pero no se limitan a los que tienen unidades perfluoradas que se repiten de  $-(C_p F_{2p})-$ ,  $-(C_p F_{2p}O)-$ ,  $-(CF(Z))-$ ,  $-(CF(Z)O)-$ ,  $-(CF(Z)C_p F_{2p}O)-$ ,  $-(C_p F_{2p}CF(Z)O)-$ ,  $-(CF_2CF(Z)O)-$ , o combinaciones de los mismos. En estas unidades que se repiten, p típicamente es un número entero de 1 a 10. En algunas realizaciones, p es un número entero de 1 a 8, de 1 a 6, de 1 a 4, o de 1 a 3. El grupo Z es F, un grupo perfluoroalquilo, grupo perfluoroéter, perfluoropoliéter o un grupo perfluoroalcoxi, todos los cuales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. El grupo Z típicamente no tiene más de 12 átomos de carbono, no más

- de 10 átomos de carbono, no más de 9 átomos de carbono, no más de 4 átomos de carbono, no más de 3 átomos de carbono, no más de 2 átomos de carbono, o no más de 1 átomo de carbono. En algunas realizaciones, el grupo Z puede tener no más de 4 átomos de oxígeno, no más de 3 átomos de oxígeno, no más de 2 átomos de oxígeno, no más de 1 átomo de oxígeno, o no tener átomos de oxígeno. En estas estructuras de perfluoropoliéter, las diferentes unidades que se repiten pueden estar distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena. Cada x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2, y en donde d es un número entero de 1 a 8. El peso molecular medio numérico de  $R_f$  puede ser de 400 a 5000, en otra realización de 800 a 4000, y en otra realización más de 1000 a 3000.  $C_dF_{2d}$  puede ser lineal o ramificado.
- Q es independientemente un grupo conector de valencia al menos 2, que incluye, pero no se limita a  $-C(O)NR(CH_2)_h-$ ,  $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)CH_2-$ ,  $-C(O)NRCH_2CH(CH_2-)_2-$ ,  $-(CH_2)_h-$ ,  $-SO_2NR(CH_2)_h-$ ,  $-(CH_2)_h-O-(CH_2)_j-$ ,  $-(CH_2)_h-S-(CH_2)_j-$ ,  $-CH_2C[(CH_2-)]_3$  en donde R es H o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono; h es de 1 a 30 y j es de 2 a 20;
- A es un grupo funcional (met)acrilato  $-XC(O)C(R^2)=CH_2$ , en donde  $R^2$  es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F, y X es como se ha definido antes;
- m es al menos 1;
- n es al menos 1;
- a es de 1 a 6, con la condición de que  $m + n$  es de 2 a 10, y en la que cada unidad a la que se hace referencia mediante los subíndices m y n está unida a una unidad  $R_i$ .
- En una realización, Q puede ser un grupo conector que contiene ciclo o de cadena lineal o ramificada. Q puede incluir un enlace covalente, un alquileo, un arileno, un aralquileo, un alcarileno. Q puede incluir opcionalmente heteroátomos tales como O, N, y S, y combinaciones de los mismos. Q también puede incluir opcionalmente un grupo funcional que contiene heteroátomo tal como carbonilo o sulfonilo por ejemplo, y combinaciones de los mismos.
- Por su método de síntesis, estos materiales necesariamente son mezclas. Si a la fracción molar de grupos isocianato se le da arbitrariamente un valor de 1,0, entonces la fracción molar total de m y n unidades usadas para hacer materiales de fórmula (1) es 1,0 o mayor. Las fracciones molares de m:n están en el intervalo de 0,95:0,05 a 0,05:0,95. En una realización, las fracciones molares de m:n son de 0,50:0,50 a 0,05:0,95. En otra realización, las fracciones molares de m:n son de 0,25:0,75 a 0,05:0,95 y en otra realización más, las fracciones molares de m:n son de 0,25:0,75 a 0,10:0,90. En los casos en los que las fracciones molares de m:n suman más de uno, tal como 0,15:0,90, las unidades m se hacen reaccionar primero con el isocianato, y se usa un ligero exceso (fracción molar de 0,05) de unidades n.
- En una formulación de ejemplo, por ejemplo, en la que se introducen 0,15 fracciones molares de m y 0,85 fracciones molares de unidades n, se forma una distribución de productos en la que alguna fracción de productos formada no contiene unidades m. Sin embargo, en esta distribución de productos estarán presentes materiales de fórmula (1).
- Se pueden usar numerosos diisocianatos (isocianatos difuncionales), materiales de diisocianato modificado, e isocianatos funcionales superiores como  $R_i$  en la presente invención como el resto de multiisocianato y estar todavía dentro del alcance de la presente invención. En una realización, se usan materiales multifuncionales basados en diisocianato de hexametileno ("HDI"). Un derivado disponible en el comercio del HDI es Desmodur™ N100, disponible en Bayer Polymers LLC of Pittsburgh, Pensilvania.
- Además, también se pueden usar otros diisocianatos tales como diisocianato de tolueno ("TDI") o diisocianato de isoforona ("IPDI") como  $R_i$  en la presente invención. Los ejemplos no limitantes de materiales de isocianato alifáticos y aromáticos, por ejemplo, que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a Desmodur™ 3300, Desmodur™ TPLS2294, y Desmodur™ N 3600, todos obtenidos de Bayer Polymers LLC of Pittsburgh, Pensilvania.
- Los materiales usados para hacer un aditivo de fórmula (1) se pueden describir por la fórmula:  $HOQ(A)_a$ , y se pueden ilustrar, por ejemplo, por dimetacrilato de 1,3-glicerol, disponible en Echo Resins Inc. of Versailles, Missouri; y triacrilato de pentaeritritol, disponible como SR444C en Sartomer of Exton, Pensilvania.
- Típicamente, los aditivos de esta realización se pueden hacer haciendo reaccionar primero el poliisocianato con el alcohol, tiol o amina que contiene perfluoropoliéter, seguido de reacción con el multiacrilato funcional hidroxílico, normalmente en un disolvente no hidroxílico y en presencia de un catalizador tal como un compuesto de organoestaño. Alternativamente, los aditivos de esta realización se pueden hacer haciendo reaccionar el poliisocianato con el multiacrilato funcional hidroxílico, seguido de reacción con el alcohol, tiol o amina que contiene perfluoropoliéter, normalmente en un disolvente no hidroxílico y en presencia de un catalizador tal como un compuesto de organoestaño. Además, los aditivos también se podrían hacer haciendo reaccionar los tres componentes simultáneamente, normalmente en un disolvente no hidroxílico, y en presencia de un catalizador tal como un compuesto de organoestaño.





en donde R<sub>i</sub>, X, R<sub>f</sub>, Q, a, m, n, y A son como se han definido antes; y

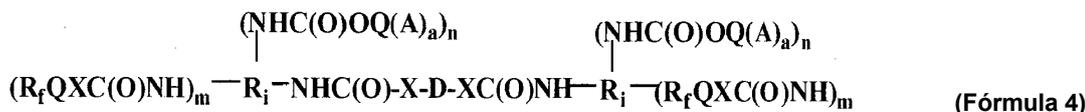
o es al menos 1;

5 G es grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, grupo alquilo/arilo sustituido con grupo funcional o una combinación de los mismos. G opcionalmente también tiene grupos funcionales que contienen heteroátomo tales como carbonilo, sulfonilo, poli(óxido de etileno) o combinaciones de los mismos. Además, G puede tener una combinación de heteroátomos y grupos funcionales que contienen heteroátomo. Los ejemplos representativos de grupos funcionales incluyen, pero no se limitan a, -Si(OMe)<sub>3</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>i</sub>R<sup>3</sup>, y -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, e i es de 5 a 5000;

10 G opcionalmente contiene grupos reactivos colgantes o terminales. El grupo reactivo opcional de G puede incluir grupos (met)acriló, grupos vinilo, grupos alilo y grupos -Si(OR<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, donde R<sup>4</sup> es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono. G tiene opcionalmente grupos fluoroalquilo o perfluoroalquilo.

15 HXQG usado para hacer materiales de fórmula (3) puede ser monoalcohol, monotiol o monoamina, incluyendo pero no limitado a tales como n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OH, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>i</sub>H, CH<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>i</sub>H, en donde i es de 5 a 5000, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(SiOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (acrilato de hidroxietilo). En una realización, (m+n+o) es igual a N<sub>NCO</sub>, el número de grupos isocianato originalmente unidos a R<sub>i</sub>. En una realización, la relación (m+n+o)/N<sub>NCO</sub> puede ser ligeramente mayor que 1, aportada por el exceso de n, y en la que cada unidad a la que se hace referencia mediante los subíndices m, n y o está unida a una unidad R<sub>i</sub>.

20 En otra realización, un aditivo que se puede usar en una composición de revestimiento duro de la invención está dado por la fórmula (4), que representa ella misma una mezcla:



en donde R<sub>f</sub>, Q, X, A, R<sub>i</sub>, m, a, y n son como se han definido antes; y

25 D es un resto que contiene grupo reactivo con isocianato divalente o q-valente de D(XH)<sub>q</sub>, los ejemplos de los cuales incluyen alquileno, arileno, alcarileno, fluoroalquileno, perfluoroalquileno o aralquileno, los cuales pueden incluir opcionalmente heteroátomos tales como O, N, y S. q es de 2 a 6.

30 Los compuestos de fórmula 4 se pueden obtener de la reacción de R<sub>i</sub>(NCO)<sub>m+n+1</sub> con D(XH)<sub>2</sub>, tal como un diol, ditiol o diamina para formar (OCN)<sub>m+n</sub>R<sub>i</sub>-NHC(O)X-D-XC(O)NH-R<sub>i</sub>(NCO)<sub>m+n</sub>, seguido de la reacción con R<sub>f</sub>-Q-XH y (A)<sub>a</sub>-Q-OH. El compuesto químico reactivo con multiisocianatos, D(XH)<sub>q</sub>, también se podría usar para hacer compuestos de fórmula 4, sustituyendo D(XH)<sub>2</sub> por D(XH)<sub>q</sub>. Opcionalmente, HXQG podría estar presente en la fórmula 4.

35 En esta realización, cuando se hace el poliisocianato extendido con poliol, poliamina o politiol por la adición de D(XH)<sub>q</sub> a R<sub>i</sub>(NCO)<sub>m+n+1</sub>, hay que tener cuidado de elegir las proporciones, la concentración de la reacción, y las cantidades de D(XH)<sub>q</sub> para evitar los geles de polímero de uretano altamente reticulados. Por ejemplo, si se va a usar un isocianato trifuncional con un alcohol multifuncional, la cantidad de alcohol multifuncional debe limitarse para evitar la formación de una red reticulada gelificada. En una realización, la formulación se basa principalmente en dioles cuando el número de c en R<sub>i</sub>(NCO)<sub>c</sub> es mayor que 2, en donde c es igual a m+n+1.

40 Los dioles representativos de D(XH)<sub>q</sub>, incluyen, pero no se limitan a dioles no fluorados tales como HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH, HO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH y HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; dioles fluorados tales como HOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>CF<sub>2</sub>-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, HOCH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, H(OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH (Fox-Diol, que tiene un PM de aproximadamente 1342 y disponible en Omnova Solutions Inc. of Akron, Ohio); y diol funcionalizado tal como CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> y hexaacrilato de hidantoina (HHA), preparado como se describe en el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 4.262.072 de Wendling et al, y

45 CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Cuando D contiene -C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>O(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub>-, m puede ser opcionalmente cero.

Para cada una de las fórmulas (es decir, fórmulas 1-4) descritas en la presente memoria, cuando X es O, Q típicamente no es metileno y por lo tanto contiene 2 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, X es S o

NR. En algunas realizaciones, Q es un alquileo que tiene al menos 2 átomos de carbono. En otras realizaciones, Q es un grupo conector de cadena lineal, cadena ramificada o que contiene ciclo, seleccionado de arileno, aralquileo y alcarileno. En otras realizaciones más, Q es un grupo conector de cadena lineal, cadena ramificada o que contiene ciclo, que contiene un heteroátomo tal como O, N y S y/o grupos funcionales que contienen heteroátomo tales como carbonilo y sulfonilo. En otras realizaciones, Q es un grupo alquileo ramificado o que contiene ciclo, que contiene opcionalmente heteroátomos seleccionados de O, N, S y/o un grupo funcional que contiene heteroátomo tales como carbonilo y sulfonilo. En algunas realizaciones, Q contiene un grupo que contiene nitrógeno tal como amida.

En otra realización, se puede usar un aditivo que contiene fluoro-acrilato con un grupo de unión no uretano. Estos compuestos tienen un grupo de unión que puede incluir un grupo divalente seleccionado de un alquileo, arileno o combinaciones de los mismos, y que contiene opcionalmente un grupo divalente seleccionado de carbonilo, éster, amida, tioéster o sulfonamido, y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el grupo de unión es un grupo heteroalquileo que contiene azufre, que contiene un grupo divalente seleccionado de carbonilo, éster, amida, tioéster o sulfonamido, y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el grupo de unión es un grupo heteroalquileo que contiene oxígeno, que contiene un grupo divalente seleccionado de carbonilo, éster, tioéster, sulfonamido, y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones más, el grupo de unión es un grupo heteroalquileo que contiene nitrógeno, que contiene un grupo divalente seleccionado de carbonilo, amida, tioéster o sulfonamido, y combinaciones de los mismos.

Los aditivos de fluoro-acrilato no uretano de ejemplo que se pueden usar en una composición de revestimiento duro de la invención, pueden venir dados por la fórmula (5):



en donde  $R_{f2}$  es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d-}$ , o grupo perfluoropoliéter divalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d-}$  con peso molecular medio numérico de aproximadamente 400 a 5000; en una realización de aproximadamente 800 a 4000; y en otra realización de aproximadamente 1000 a 3000, en donde  $R_{fc}$ , d, y x son como se han definido antes;  $C_d F_{2d}$  puede ser lineal o ramificado;

W es un grupo de unión; y

$R_A$  es un grupo reactivo con radicales libres, tal como (met)acrilato, alilo o vinilo;

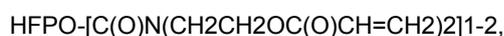
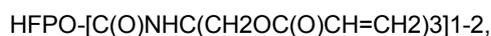
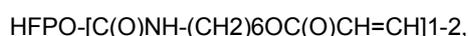
a es de 1 a 6, y g es 1 ó 2.

Cuando se sintetizan, los compuestos de acuerdo con la fórmula (5) típicamente incluyen una mezcla de grupos  $R_{f2}$ . La estructura media es la estructura promediada de los componentes de la mezcla. El peso molecular medio de  $R_{f2}$  en general es al menos aproximadamente 400. Los compuestos de fórmula (5) con frecuencia tienen un peso molecular (medio numérico) de 400 a 5000, de 800 a 4000, o de 1000 a 3000.

El grupo de unión W entre el segmento perfluoropoliéter y el grupo terminal (met)acrilato o  $-COCF=CH_2$  incluye un grupo divalente seleccionado de un alquileo, arileno, heteroalquileo, o combinaciones de los mismos, y un grupo divalente opcional seleccionado de carbonilo, éster, amida, sulfonamido, o combinaciones de los mismos. W puede estar no sustituido o sustituido con un alquilo, arilo, halógeno, o combinaciones de los mismos. El grupo W típicamente no tiene más de 30 átomos de carbono. En algunos compuestos, el grupo W no tiene más de 20 átomos de carbono, no más de 10 átomos de carbono, no más de 6 átomos de carbono, o no más de 4 átomos de carbono. Por ejemplo, W puede ser un alquileo, un alquileo sustituido con un grupo arilo, o un alquileo en combinación con un arileno o un grupo de unión éter de alquilo o tioéster de alquilo

Los compuestos de perfluoropoliéter-acrilato (p. ej., de fórmula 5) se pueden sintetizar por técnicas conocidas tales como las descritas en las patentes de EE.UU. n° 3.553.179 y 3.544.537 así como en la patente de EE.UU. n° 7.094.829, "Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith".

Los compuestos de fluoro-acrilato no uretano de fórmula 5 que se pueden usar en composiciones de revestimiento duro de la invención incluyen, pero no se limitan, por ejemplo, a



HFPO-[C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>1-2</sub>,

HFPO-[C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>1-2</sub>,

HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>]<sub>1-2</sub>,

HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>1-2</sub>,

5 HFPO-[C(O)OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>1-2</sub>,

CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)-HFPO)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)-HFPO)CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>,

HFPO-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>,

HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,

HFPO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>,

10 (CH<sub>2</sub>=CHC(O)O)CH<sub>2</sub>CH(OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-

C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, y combinaciones de los mismos.

Se describen más compuestos de (per)fluoropoliéter-acrilo tal como en la publicación de EE.UU. n° US 2005/0250921A1 y publicación de EE.UU. n° 2005/0249940, incorporadas en la presente memoria por referencia.

15 En otras realizaciones, el compuesto de fluoro-acrilato no uretano puede ser un compuesto preparado por adición de tipo Michael de un (per)fluoropoliéter reactivo con un poli(met)acrilato, tal como el aducto de HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)CH<sub>3</sub> con triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). Dichos compuestos de (per)fluoropoliéter-acrilato están descritos además en el documento US 7.101.618.

20 Otros compuestos de fluoro-acrilato no uretano de ejemplo que se pueden usar en las composiciones de la invención, incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. 3.810.874 y 4.321.404. Un compuesto representativo está dado por la estructura CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>,

donde x1 y x2 designan que el número de unidades que se repiten en la cadena principal de perfluoroetilenoxi y perfluorometilenoxi distribuidas aleatoriamente, respectivamente, x1 y x2 tienen valores independientes, por ejemplo, de 1 a 50, y la relación de x1/x2 es de 0,2 a 1 a 5/1.

25 Otros compuestos de fluoro-acrilato no uretano más incluyen compuestos de vinilo tales como HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sub>1-2</sub>, y HFPO-[C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>]<sub>1-2</sub>.

30 Estos aditivos que contienen fluoroacrilato o los aditivos que contienen fluoro-acrilato no uretano, se pueden usar ambos como el único aditivo que contiene perfluoropoliéter en una composición de revestimiento duro. Alternativamente, sin embargo, el o los aditivos que contienen fluoro-acrilato-uretano descritos en la presente memoria, se pueden usar en combinación con los compuestos que contienen fluoro-acrilato no uretano. En estas realizaciones, los dos aditivos se pueden añadir a la composición de revestimiento duro de modo que la relación en peso de aditivo que contiene fluoro-acrilato a aditivos de fluoro-acrilato no uretanos es 1:1, en una realización 2:1 y en otra realización 3:1. Dentro de estas relaciones de ejemplo, se puede tener el porcentaje en peso total de flúor (F) de la mezcla curable comprendido en 0,5-25% en peso de F, en una realización de 0,5 a 10% en peso de F y en otra realización de 0,5 a 5% en peso de F. En un aditivo de ejemplo, el resto perfluoropoliéter del aditivo que contiene fluoro-acrilato puede ser un resto HFPO y el resto fluorado del aditivo de fluoro-acrilato no uretano puede ser un HFPO.

40 En una combinación sinérgica, se usa un perfluoropoliéter-uretano que tiene un resto perfluoropoliéter y un grupo terminal multi-(met)acrilo en combinación con un compuesto de perfluoropoliéter monofuncional (no uretano) que tiene un resto perfluoropoliéter unido a un grupo (met)acrilo. Típicamente, el resto perfluoropoliéter es un grupo terminal del compuesto. Igualmente, el grupo (met)acrilo típicamente también es un grupo terminal. En otra realización, el segundo compuesto de perfluoropoliéter (no uretano) típicamente tiene un porcentaje en peso de flúor mayor que el compuesto de perfluoropoliéter uretano multi-(met)acrilo. Se supone que el compuesto de perfluoropoliéter monofuncional es el contribuyente principal a los ángulos de contacto altos; mientras que el compuesto de perfluoropoliéter uretano multi(met)acrilo compatibiliza el compuesto de perfluoropoliéter monofuncional. Esta interacción puede permitir incorporar una concentración mayor del compuesto de perfluoropoliéter monofuncional sin separación de fase. En otra realización más, se usa un perfluoropoliéter uretano que tiene un resto perfluoropoliéter y un grupo terminal multi-(met)acrilo en combinación con un compuesto de perfluoropoliéter multifuncional (no uretano) que tiene un resto perfluoropoliéter unido a al menos dos grupos (met)acrilo. Alternativamente, se puede usar un perfluoropoliéter uretano monoacrilato en combinación con un compuesto de perfluoropoliéter mono o multi-(met)acrilo (no uretano).

Los aditivos de fluorocarbono y uretano (met)acrilo (p. ej., tales como los de formulas (1), (2), (3) o (4),

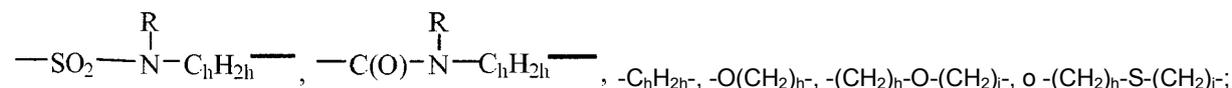
opcionalmente en combinación con otros compuestos diferentes de (per)fluoropolíeter (met)acrilo, también se pueden combinar con uno o más de otros compuestos fluorados (no uretano) para mejorar la compatibilidad de la mezcla.

En otra realización un aditivo que contiene fluoro-acrilato de la invención se puede representar por la fórmula 6:



en donde,  $R_{f3}$  es un grupo perfluoroalquilo monovalente o un grupo polifluoroalquilo que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Los  $R_{f3}$  de ejemplo incluyen, pero no se limitan a,  $C_dF_{2d+1}$ , en donde d es de 1 a 8;  $CF_3CF_2CF_2CHF_2$ ;  $CF_3CHFO(CF_2)_3$ ;  $(CF_3)_2NCF_2CF_2$ ;  $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2$ ;  $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2$ ;  $n-C_3F_7OCF(CF_3)$ ;  $H(CF_2CF_2)_3$ ; o  $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2$ .

10 J es un grupo de unión divalente, seleccionado de, pero no se limitan a,



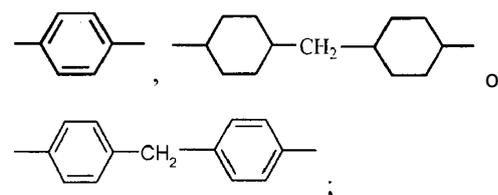
R es H o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

h es de 1 a 30;

j es de 2 a 10;

15 K es el resto de un diisocianato con un grupo alquileo simétrico no ramificado, grupo arileno o grupo aralquileo.

El K de ejemplo incluye, pero no se limitan a,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,



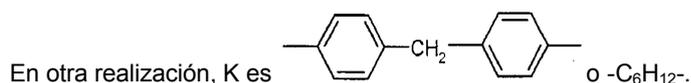
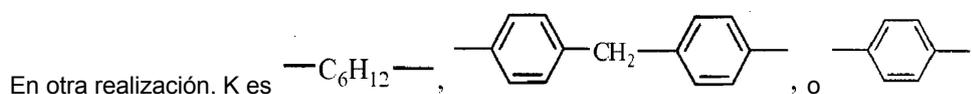
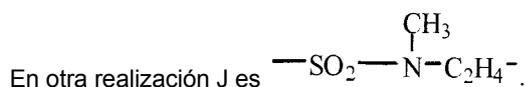
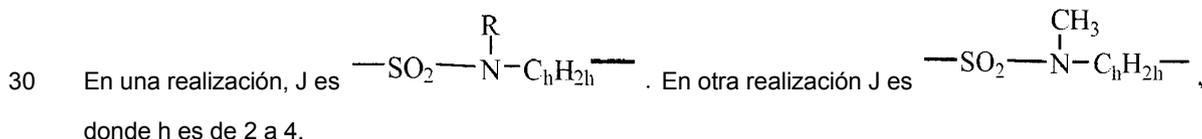
b es de 1 a 30;

20 y es de 1 a 5;

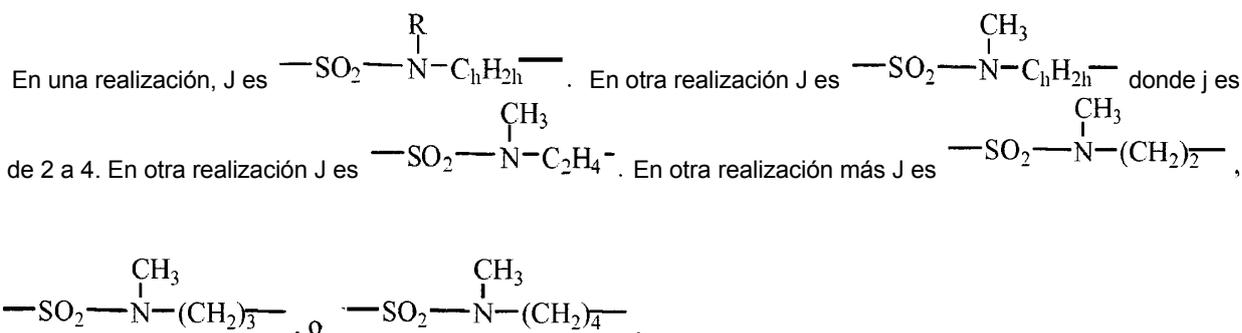
v es de 1 a 3; y

$R^2$  es H,  $CH_3$ , o F.

25 En una realización,  $R_{f3}$  es un grupo perfluoroalquilo que incluye al menos un heteroátomo, o un grupo polifluoroalquilo que incluye al menos un heteroátomo. Los ejemplos de heteroátomos que se pueden incluir en los grupos perfluoroalquilo o polifluoroalquilo incluyen, pero no se limitan a O y N. Los ejemplos específicos de posibles grupos perfluoroalquilo, grupos polifluoroalquilo, grupos perfluoroalquilo que incluyen al menos un heteroátomo y grupos polifluoroalquilo que incluyen al menos un heteroátomo, incluyen, pero no se limitan a  $C_dF_{2d+1}$ , en donde d es de 1 a 8;  $CF_3CF_2CF_2CHF_2$ ;  $CF_3CHFO(CF_2)_3$ ;  $(CF_3)_2NCF_2CF_2$ ;  $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2$ ;  $CF_3CF_2CF_2OCHCF_2$ ;  $n-C_3F_7OCF(CF_3)$ ;  $H(CF_2CF_2)_3$ ; o  $n-C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2$ .







5 En otra realización, los alcoholes fluoroquímicos que se pueden usar para formar aditivos de fluoro-acrilato de la invención incluyen, pero no se limitan a  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , y  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ . En otra realización, el alcohol fluoroquímico es  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .

Los ejemplos representativos de alcoholes adecuados incluyen, pero no se limitan a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NC}_4\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , en donde d es de 1 a 8;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CHO}(\text{CF}_2)_3\text{OH}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHCF}_2\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OH}$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OH}$ , o  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OH}$ .

Los ejemplos representativos de diisocianatos simétricos no ramificados que se pueden usar para formar aditivos de fluoro-acrilato de la invención incluyen, pero no se limitan a diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,4-fenileno (PDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 1,8-octano (ODI), diisocianato de 1,12-dodecano y diisocianato de 1,4-xilileno (XDI). En una realización, los diisocianatos simétricos no ramificados incluyen, pero no se limitan a MDI, HDI y PDI. En otra realización el diisocianato simétrico no ramificado que se usa es MDI. En su forma pura, el MDI está disponible en el comercio como Isonate™ 125M de Dow Chemical Company (Midland, MI), y como Mondur™ de Bayer Polymers (Pittsburgh, PA).

Los (met)acrilatos de alquilo terminados con hidroxilo que son útiles para formar aditivos de fluoro-acrilato de la invención, pueden tener de 2 a 30 átomos de carbono. En otra realización, se usan los (met)acrilatos de alquilo terminados con hidroxilo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en su parte de alquileno.

En una realización el monómero de (met)acrilato de alquilo terminado con hidroxilo es un acrilato de alquilo terminado con hidroxilo. En una realización los acrilatos de alquilo terminados con hidroxilo incluyen, pero no se limitan a acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxihexilo, acrilato de hidroxidodecilo,  $\text{HOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2$  y  $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ , y mezclas de los mismos. En otra realización, el monómero de (met)acrilato de alquilo terminado con hidroxilo es un triacrilato tal como triacrilato de pentaeritritol, denominado en la presente memoria SR444C, disponible en Sartomer Company.

Una combinación de ejemplo para formar aditivos de fluoro-acrilato de la invención incluye la reacción de alcoholes fluoroquímicos representados por la fórmula  $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_h\text{OH}$ , en donde d = de 2 a 5, y h = de 2 a 4, que se hacen reaccionar con MDI, y se puede usar el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. n° 7.081.545, titulado "Process For Preparing Fluorochemical Monoisocyanates".

La composición de revestimiento duro que finalmente forma la capa de revestimiento duro también incluye partículas que absorben luz infrarroja. En una realización, las partículas que absorben luz infrarroja se eligen para crear un artículo con un nivel de turbidez aceptable. En general, las partículas en una capa óptica empiezan a tener un efecto en la turbidez cuando las partículas aumentan de tamaño. En una realización, las partículas que son más pequeñas en un factor 10X que las longitudes de onda relevantes (es decir, luz visible), no tendrán impacto en la turbidez de la capa en un grado inaceptable. En una realización, un artículo con valores de turbidez inferiores a 5% en general se considera aceptable.

En una realización, las partículas que absorben luz infrarroja incluyen partículas de óxido metálico. Las nanopartículas de óxido típicamente son coloreadas y absorben en las diferentes regiones del espectro electromagnético. Para un artículo de control solar puede ser conveniente tener una transmisión de luz visible alta, a la vez que rechaza tanta radiación infrarroja como es posible. La radiación infrarroja en general se refiere a la radiación electromagnética entre 780 nm y 2500 nm. En una realización, la concentración de nanopartículas de óxido metálico (tales como las ilustradas a continuación) en general se elige de modo que se consigue cerca de 100% de extinción a longitudes de onda mayores de 1800 nm; en otra realización, se consigue 100% de extinción a longitudes de onda mayores de 1500 nm. A dichas concentraciones, se desea una transmisión de luz visible de al

menos 50%; y en otra realización, se desea una transmisión de luz visible de al menos 70%.

Las nanopartículas de óxido metálico de ejemplo que se pueden usar como partículas que absorben luz infrarroja en composiciones de revestimiento duro de la invención incluyen, pero no se limitan a óxidos de estaño, antimonio, indio y cinc y óxidos dopados. En algunas realizaciones, las nanopartículas de óxidos metálicos incluyen, óxido de estaño, óxido de antimonio, óxido de indio, óxido de estaño dopado con indio, óxido de indio y estaño dopado con antimonio, óxido de estaño y antimonio, óxido de estaño dopado con antimonio, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, las partículas de óxido metálico incluyen óxido de estaño u óxido de estaño dopado y opcionalmente incluyen además óxido de antimonio y/u óxido de indio. Las nanopartículas pueden tener cualquier tamaño útil tal como, por ejemplo, de 1 a 100, o de 30 a 100, o de 30 a 75 nanómetros. En algunas realizaciones, las nanopartículas de óxido metálico incluyen óxido de antimonio y estaño u óxido de antimonio y estaño dopado disperso en un material polimérico.

En una realización, las composiciones de revestimiento duro de la invención incluyen una cantidad suficiente de partículas infrarrojas para proporcionar un artículo que suministra la cantidad deseada de absorción infrarroja. En una realización, las partículas que absorben luz infrarroja están presentes en un intervalo de 20 a 65% en peso. En otra realización, las partículas que absorben luz infrarroja están presentes en un intervalo de 20 a 55% en peso.

Para facilitar el curado, las composiciones polimerizables de acuerdo con la invención también incluyen al menos un iniciador. Los iniciadores útiles en la invención incluyen tanto iniciador térmico de radicales libres como/o fotoiniciador. Típicamente, un iniciador y/o fotoiniciador están presentes en menos de 10% en peso, en una realización menos de 5% en peso, y en otra realización, menos de 2% en peso de la composición de revestimiento duro. Las técnicas de curado por radicales libres son bien conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, métodos de curado térmico así como métodos de curado por radiación tales como haz de electrones o radiación ultravioleta. Se pueden encontrar más detalles relacionados con las técnicas de fotopolimerización y polimerización térmica por radicales libres, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nº 4.654.233 (Grant et al.); 4.855.184 (Klun et al.); y 6.224.949 (Wright et al.).

Los iniciadores térmicos por radicales libres útiles incluyen, por ejemplo, iniciadores azo, peróxido, persulfato y rédox, y combinaciones de los mismos.

Los fotoiniciadores por radicales libres útiles incluyen, por ejemplo, los conocidos como útiles en el curado UV de polímeros de acrilato. Dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a benzofenona y sus derivados; benzoina, alfa-metilbenzoina, alfa-fenilbenzoina, alfa-alilbenzoina, alfa-bencilbenzoina; éteres de benzoina tales como cetil dimetilico de benzilo (disponible en el comercio con la denominación comercial "IRGACURE 651" de Ciba Specialty Chemicals Corporation of Tarrytown, New York), éter metílico de benzoina, éter etílico de benzoina, éter n-butílico de benzoina; acetofenona y sus derivados tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (disponible en el comercio con la denominación comercial "DAROCUR 1173" de Ciba Specialty Chemicals Corporation) y 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona (disponible en el comercio con la denominación comercial "IRGACURE 184", también de Ciba Specialty Chemicals Corporation); 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona disponible en el comercio con la denominación comercial "IRGACURE 907", también de Ciba Specialty Chemicals Corporation); 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona disponible en el comercio con la denominación comercial "IRGACURE 369" de Ciba Specialty Chemicals Corporation); cetonas aromáticas tales como benzofenona y sus derivados y antraquinona y sus derivados; sales de -onio tales como sales de diazonio, sales de yodonio, sales de sulfonio; complejos de titanio, tales como, por ejemplo, los que están disponibles en el comercio con la denominación comercial "CGI 784 DC", también de Ciba Specialty Chemicals Corporation); halogenometilnitrobenzenos; y mono y bis-acilfosfinas tales como las disponibles en Ciba Specialty Chemicals Corporation con las denominaciones comerciales "IRGACURE 1700", "IRGACURE 1800", "IRGACURE 1850", "IRGACURE 819", "IRGACURE 2005", "IRGACURE 2010", "IRGACURE 2020" y "DAROCUR 4265". También se pueden usar combinaciones de dos o más fotoiniciadores. Además se pueden usar sensibilizadores tales como 2-isopropil-tioxantona, disponible en el comercio en First Chemical Corporation, Pascagoula, MS, junto con el o los fotoiniciadores tales como "IRGACURE 369".

La composición de revestimiento polimerizable para usar como la capa de superficie o la capa de revestimiento duro subyacente también puede incluir otros materiales según sea necesario, tal como para un mejor revestimiento y rendimiento mejorado para cumplir los requisitos para diferentes aplicaciones. En una realización, se pueden añadir uno o más estabilizantes de luz de tipo amina impedida (HALS) y/o uno o más compuestos estabilizantes de fosfonato, en la composición de revestimiento polimerizable, como se describe en el documento US 6.613.819, "Light Stable Articles" asignado a 3M Co.

La presencia de un disolvente o mezcla de disolventes puede ser conveniente para la formulación del revestimiento, en especial cuando están presentes nanopartículas de óxido metálico. El disolvente orgánico usado en la reacción de reticulación por radicales libres puede ser cualquier líquido orgánico que sea inerte con los reaccionantes y el producto, y que no afecte adversamente de otra forma a la reacción, sino que debe ayudar a hacer la formulación estable y el revestimiento de alta calidad. Los disolventes orgánicos adecuados son polares, incluyendo alcoholes, tales como metanol, etanol, carbitol e isopropanol, ésteres, tales como acetato de etilo, disolventes aromáticos tales como tolueno, éteres tales como éter dietílico, THF y éter de t-butilo y metilo, y cetonas, tales como acetona y

metilisobutilcetona. También se pueden usar otros sistemas disolventes tales como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida y dimetilsulfona. La cantidad de disolvente en general puede ser de aproximadamente 20 a 90 por ciento en peso del peso total de los reaccionantes y el disolvente.

5 La formulación de revestimiento también puede incluir otras partículas inorgánicas que se pueden incorporar opcionalmente con el fin de disminuir la estática asociada con la capa. En general, se pueden usar óxidos metálicos para proporcionar dichas propiedades. Los óxidos metálicos también pueden tener la superficie tratada con materiales tales como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Estas partículas pueden proporcionar construcciones con propiedades antiestáticas y otras propiedades deseables. Esto puede ser conveniente para prevenir la carga estática y la contaminación resultante por adherencia de polvo y otros residuos no deseados durante el manejo y la limpieza de la película. En una de dichas realizaciones, las partículas de óxido metálico se incorporan en la capa superior (fina) de las realizaciones de dos capas de esta invención, en la que el revestimiento duro que contiene fluoroacrilato se aplica a un revestimiento duro basado en hidrocárburo. En los niveles en los que dichas partículas pueden ser necesarias en el revestimiento con el fin de conferir las propiedades antiestáticas adecuadas (típicamente 25% en peso y mayor), estas partículas intensamente coloreadas pueden impartir color no deseado a la construcción. Sin embargo, en la capa superior fina de la construcción de revestimiento duro fluorado de dos capas, su efecto en las propiedades ópticas y de transmisión de la película se pueden minimizar. Los ejemplos de nanopartículas de óxido metálico conductoras útiles en esta realización incluyen óxido doble de antimonio de Nissan Chemical con las denominaciones comerciales Celnax CXZ-210IP y CXZ-210IP-F2. Cuando estas partículas están incluidas en niveles adecuados en los revestimientos de esta invención, los revestimientos duros fluorados resultantes pueden presentar tiempos de disminución de la carga estática menores de aproximadamente 0,5 s. En esta prueba, la muestra se pone entre dos contactos eléctricos y se carga a +/- 5 kV. Después, la muestra se conecta a tierra, y se mide el tiempo necesario para que la carga disminuya a 10% de su valor inicial y se registra como el tiempo de disminución de la carga estática. A diferencia de esto, las construcciones de película que contienen nanopartículas no conductoras, presentan tiempos de disminución de la carga estática > 30 s.

25 Como se ha mencionado previamente, un artículo de la invención puede incluir opcionalmente una capa adhesiva intermedia 270. La capa adhesiva intermedia 270 puede estar formada de cualquier material útil. En algunas realizaciones, la capa adhesiva intermedia 270 puede incluir un material adhesivo sensible a la presión, como se ha descrito antes. En algunas realizaciones, la capa adhesiva intermedia 270 puede incluir un adhesivo curable tal como, por ejemplo, un adhesivo curable térmico, por UV o humedad. La capa adhesiva intermedia 270 puede tener cualquier grosor útil tal como, por ejemplo, de 1 a 100 micrómetros, o de 5 a 50 micrómetros, o de 10 a 50 micrómetros, o de 10 a 30 micrómetros.

La capa polimérica intermedia opcional 260 puede estar formada de cualquier material útil. En algunas realizaciones, la capa polimérica intermedia 260 puede incluir una poliolefina, poliácilato, poliéster, policarbonato, fluoropolímero, y similares. En una realización, la capa polimérica intermedia 260 puede incluir un poli(tereftalato de etileno). La capa polimérica intermedia 260 puede tener cualquier grosor útil tal como, por ejemplo, de 5 a 500 micrómetros, o de 10 a 100 micrómetros, o de 25 a 75 micrómetros, o de 25 a 50 micrómetros.

Un artículo de la invención también puede incluir una película resistente al desgarro (no se muestra). En muchas realizaciones, la película resistente al desgarro incluye capas alternas de polímero rígido y un polímero dúctil. En algunas realizaciones, la película resistente al desgarro 160 incluye capas alternas de poliéster o copoliéster rígido y un copoliéster basado en ácido sebácico dúctil. En muchas realizaciones, las capas de poliéster o copoliéster rígido están orientadas en al menos una dirección y/o están orientadas de forma biaxial. Se describen ejemplos de películas resistentes al desgarro en los documentos US 6.040.061; US 5.427.842; y US 5.604.019 que se incorporan por referencia en la presente memoria en la medida en que no están en conflicto con la presente descripción.

45 En otra realización, la película resistente al desgarro es una sola película polimérica monolítica que proporciona un nivel deseado de resistencia al desgarro. Dichas películas se conocen en la técnica como película polimérica "tenaz". La tenacidad se puede describir como una medida de la energía que un polímero puede absorber antes de romperse, y los ejemplos de polímeros tenaces incluyen ABS (poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno)), LDPE (polietileno lineal de baja densidad), HIPS (poliestireno de alto impacto), poliuretanos y similares. Adicionalmente, el aumento del grosor de la película polimérica monolítica puede permitir el uso de algunos polímeros, tales como PET y nailon, para usar como una película resistente al desgarro.

Por "resistente al desgarro" se entiende de forma amplia, que una película multicapas según esta descripción, demuestra un área de Graves en una dirección de la película que supera el área de Graves en la misma dirección para una película de una sola capa que comprende solo el polímero rígido de la película multicapas, siendo procesada la película de una sola capa de la misma forma y sustancialmente con el mismo grosor que la película multicapas. En algunas realizaciones, las películas de control solar resistentes al desgarro demuestran un área de Graves en una dirección de la película igual a al menos aproximadamente  $40+0,4(x)$  % en kpsi en donde x es el grosor nominal de la película en micrómetros. Más específicamente, el área de Graves se obtiene por integración matemática del área bajo la curva de una representación gráfica de la tensión (medida en kpsi) experimentada por la película frente a la deformación (medida por el alargamiento de Graves en % que se define de forma más completa a continuación) que sufre la película durante un ensayo en el que una muestra de película específicamente conformada para el ensayo del área de Graves se sujeta entre dos mordazas opuestas que se alejan a una

velocidad constante para concentrar las tensiones de desgarro en un área pequeña. Por lo tanto, el área de Graves es una medida combinada del módulo de elasticidad de la película (es decir, la rigidez de la película y la estabilidad dimensional) y la capacidad para resistir el avance de un desgarro. Por consiguiente, el área de Graves se puede considerar como una medida de la energía total requerida para hacer que la película falle; es decir, la capacidad de la película para absorber energía. En muchas realizaciones, las películas de control solar resistentes al desgarro presentan de forma conveniente un alargamiento de Graves en la rotura de al menos 20%, o al menos 40% durante el ensayo del área de Graves. Las películas de control solar resistentes al desgarro se pueden medir por el método de ensayo ASTM D 1004 (también conocido como un ensayo del desgarro de Graves).

Además, muchas películas resistentes al desgarro multicapas o monolíticas según esta descripción, demuestran un módulo de elasticidad (medido en un ensayo de elasticidad convencional) de al menos 1.208 MPa (175 kpsi), o al menos 1.656 MPa (240 kpsi), o al menos 3.105 MPa (450 kpsi) en al menos una dirección de la película.

Tanto el grosor de la película multicapas resistente al desgarro como las capas individuales que comprende la película multicapas resistente al desgarro, pueden variar en límites amplios. Estas películas pueden tener un grosor nominal de aproximadamente 7 a 500 micrómetros, o de aproximadamente 15 a 185 micrómetros. Las capas individuales del poliéster o copoliéster rígido pueden tener un grosor nominal medio de al menos aproximadamente 0,5 micrómetros, o desde más de 0,5 a 75 micrómetros, o desde aproximadamente 1 a 25 micrómetros. En algunas realizaciones, las capas de copoliéster basadas en ácido sebácico dúctil son más finas que las capas de poliéster/copoliéster rígidas. Las capas de material dúctil pueden estar en el intervalo de grosor nominal medio de más de aproximadamente 0,01 micrómetros a menos de aproximadamente 5 micrómetros, o de aproximadamente 0,2 a 3 micrómetros. Igualmente, el orden exacto de las capas individuales no es crítico. El número total de capas también puede variar sustancialmente. En muchas realizaciones, la película multicapas resistente al desgarro incluye al menos 3 capas, o de 5 a 35 capas, o de 10 a 15 capas.

#### Parte experimental

##### A. Materiales

Salvo que se indique otra cosa, como se usa en los ejemplos, "HFPO-" se refiere al grupo terminal  $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)-$  del éster metílico  $F(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)OCH_3$ , y se puede preparar según el método descrito en la patente de EE.UU. n° 3.250.808 (Moore et al.), cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia, con purificación por destilación fraccionada. "-HFPO-" se refiere a  $CH_3(O)CCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_{x1}OCF_2CF_2CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_{x2}CF(CF_3)COOCH_3$  ( $CH_3O(O)C$ -HFPO- $C(O)OCH_3$ ) preparado por oligomerización de  $FC(O)CF_2CF_2C(O)F$  con óxido de hexafluoropropeno en presencia de KF o CsF como un iniciador según el método descrito en la patente de EE.UU. n° 3.250.807 (Fritz, et al.) que proporciona el bis-fluoruro del ácido del oligómero de HFPO, seguido de metanolisis y purificación por eliminación de los materiales de punto de ebullición inferior por destilación fraccionada como se describe en la patente de EE.UU. n° 6.923.921 (Flynn, et. al.). La descripción de ambas patentes mencionadas antes se incorpora en la presente memoria por referencia.

HFPO-OH, HFPO- $C(O)NHCH_2CH_2OH$ , se preparó según la patente publicada, descrito en el párrafo [0058], US 20060148350 a partir de HFPO- $C(O)OCH_3$  y  $NH_2CH_2CH_2OH$ . El peso molecular medio es aproximadamente 1344. HFPO-Diol,  $HOCH_2CH_2NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OH$ , se preparó de acuerdo con la patente presentada, preparación n° 27 de la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 11/277162, presentada el 22 de marzo, 2006 titulada "PERFLUOROPOLYETHER URETHANE ADDITIVES HAVING (METH)ACRYL GROUPS AND HARD COATS", a partir de  $CH_3O(O)C-HFPO-C(O)OCH_3$  y  $NH_2CH_2CH_2OH$ . Un matraz de fondo redondo de 200 ml equipado con barra agitadora magnética, se cargó con 3,81 g (0,0624 mol) de etanolamina y se calentó a 75 grados Celsius en aire seco. Se añadió una carga de 30,0 g (0,240 mol, PM 1250) de  $CH_3O(O)C-HFPO-C(O)OCH_3$  mediante un embudo compensador presión a lo largo de 40 min y la reacción se dejó calentar durante aproximadamente 18 h. A partir del análisis por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), la amida  $-C(O)NH-$  se había formado cuando la señal de  $(-CO_2-)$  había desaparecido. Después se añadieron 50,7 g de éter de t-butilo y metilo a la reacción para proporcionar una disolución que se lavó sucesivamente con 20 ml de HCl acuoso 2 N, y después 3 veces con 20 ml de agua. Después la disolución se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y se concentró en un rotavapor con presión de aspiración en un baño de agua a 75°C, para proporcionar el producto en forma de un jarabe espeso. El peso molecular medio es aproximadamente 1308.

N100, poliisocianato Desmodur™ (Des) N100, se obtuvo en Bayer Polymers LLC, of Pittsburgh, Pensilvania.

N3300, poliisocianato Desmodur™ 3300, se obtuvo en Bayer Polymers LLC, of Pittsburgh, Pensilvania.

SR444C, triacrilato de pentaeritritol ("PET3A"), con la denominación comercial "SR444C", se obtuvo de Sartomer Company of Exton, Pensilvania.

SR351, triacrilato de trimetilolpropano ("TMPTA"), con la denominación comercial "SR351", se obtuvo en Sartomer Company of Exton, Pensilvania.

$NH_2Si$ ,  $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  está disponible en Sigma Aldrich de Milwaukee, Wisconsin.

D-1173, Darocur™ 1173 que se refiere a la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona = fotoiniciador de escisión, y lo fabrica Ciba Specialty Chemicals.

I-184, el fotoiniciador UV, 1-hidroxyciclohexil-fenil-cetona se obtuvo de Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York y se vende con la denominación comercial "Irgacure 184".

- 5 I-907, el fotoiniciador 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona usado, se obtuvo de Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York y se vende con la denominación comercial "Irgacure 907".

El éter de metilo y perfluorobutilo (HFE 7100 o 4O1) se obtuvo de 3M Company, St. Paul, Minnesota.

DBTDL, dilaurato de dibutylestaño se obtuvo de Sigma Aldrich de Milwaukee, Wisconsin.

- 10 Salvo que se indique de otra forma, "PM" se refiere a peso molecular y "PE" se refiere a peso equivalente. Además, "°C" se puede usar de forma intercambiable con "grados Celsius" y "mol" se refiere a los moles de un material particular y "eq" se refiere a los equivalentes de un material particular. Además, "Me" constituye un grupo metilo y se puede usar de forma intercambiable con "CH<sub>3</sub>".

- 15 ATO-1, se refiere a una formulación de revestimiento de óxido de antimonio y estaño (ATO) que incluye 62,5% de ATO (de Inframat Corporation), 15% de HDDA (diacrilato de 1,6-hexanodiol, SR238 de Sartomer), 15% de PETA (triacrilato de pentaeritritol, PETA-K de UCB-Radcare), y 7,5% de dispersante polimérico (Solplus D510 de Noveon Inc., Cleveland OH). La dispersión se molió durante 8 h usando el molino de disco Netzsch LME-1 con discos excéntricos MoliNEx™ y una cámara de acero inoxidable de 1 litro (Netzsch Incorporated, Exton PA). El tamaño de partículas final era  $\approx 60$  nm (PDI=0,21) medido mediante el Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Reino Unido). Después se hizo ATO-1 preparando una disolución al 45% de la formulación en 1-  
20 metoxi-2-propanol. La disolución se diluyó en formulación al 30% con metilisobutilcetona, y se añadió 2% de fotoiniciador Darocur™ 1173 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown NY).

ATO-2, se refiere a la formulación de revestimiento de ATO que incluía 80 g de TRB Paste 6070 (adquirido en Advanced Nano Products, S. Corea); y 20 g de formulación de premezcla de ATO que incluye: 24,58% de HDDA, 1,59% de Tinuvin 123, 1,11% de Irgacure 819, 1,11% de Irgacure 184, 0,26% de FA-1, y 71,36% de MEK.

- 25 Los disolventes alcohol isopropílico (IPA), etilmetilcetona (MEK), tolueno, metilisobutilcetona (MIBK), acetona, acetato de etilo (EtOAc) y N,N-dimetilformamida (DMF) están disponibles en Aldrich;

MeFBSEA, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NMeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 2-B, documento WO 01/130973, disponible en 3M Co.

#### B. Preparación de aditivos

- 30 Preparación de FA-1, HFPO-OH/N100/SR-444C (15/100/88,5)

- Un matraz de fondo redondo de 2 bocas, de 500 ml, equipado con una barra agitadora magnética se cargó con 25,00 g (0,131 eq, PE 191) de Des N100, 26,39 g (0,0196 eq, PE 1344) de F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>6,85</sub> CF(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, y 109,62 g de MEK, y se agitó con remolino para producir una disolución homogénea. El matraz se puso en un baño a 80°C, cargado con 2 gotas de catalizador de dilaurato de dibutylestaño, y se equipó con un refrigerante de reflujo. La reacción al principio estaba turbia, pero en 2 minutos estaba transparente. Aproximadamente después de 1,75 h, el matraz se retiró del baño y se añadieron 2,42 g de MEK para compensar la pérdida de disolvente. Se sacó una muestra de 2,0 g del matraz, dejando una fracción en peso de (1-(2,0/161,01) o 0,9876, de la reacción y se añadieron 57,51 g (98,76% de 58,23 g) (0,116 mol, peso equivalente de 494,3) de SR-444C a la reacción que se puso en un baño a 63°C. Aproximadamente a las 5,25 h, el análisis por FTIR no mostraba absorción de isocianato a 2273 cm<sup>-1</sup>, y se añadieron 0,56 g de MEK para compensar la pérdida de disolvente para llevar el material a 50% de sólidos. El producto tiene un % en peso de F calculado de 15,6% de F.
- 35  
40

#### Preparación de FA-2, HFPO-OH/N100/SR-444C/NH<sub>2</sub>Si (5/30/20/5)

- Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una barra agitadora se cargó con 5,73 g (30 meq) de Des N100, 37 g de MEK, 15 g de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>, 2 gotas de DBTDL, 6,15 g (5 meq) de HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (peso molecular equivalente de 1229), y 0,05 g de BHT, y se puso en un baño de aceite a 60°C. Después de 1 h, se añadieron 0,98 g (5 meq) de H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, seguido a los 10 min de la adición de 4,46 g (20 meq, peso equivalente de 494,3) de SR444C. La mezcla de reacción no mostró isocianato residual por FTIR después de un tiempo total de reacción de 5,75 h con disolución al 25%.
- 45

#### Preparación de FA-3, HFPO-OH/N100/SR-444C (15/100/85)

- 50 Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una barra agitadora magnética se cargó con 25,0 g (100 por cien en moles) (0,131 eq, PE 191) de Des N100, 55,5 g (85 por ciento en moles) (0,087 eq, PE 494,3) de Sartomer SR444C, 11,5 mg (15 por ciento en moles) de MEHQ, y 126,77 g metiletilcetona (MEK). La reacción se agitó con remolino para disolver todos los reaccionantes, el matraz se puso en un baño de aceite a 60°C, y se equipó con un

refrigerante de reflujo con aire seco. Se añadieron 2 gotas de dilaurato de dibutilestaño a la reacción. Después de 1 h, se añadieron 58,64 g (0,0436 eq, PE 1344) de  $F(CF_2CF_2)_6,85CF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$  a la reacción mediante un embudo de adición a lo largo de aproximadamente 75 min. La reacción se siguió por FTIR y mostró una absorción de isocianato pequeña a  $2273\text{ cm}^{-1}$  después de 5 h de reacción, pero no había absorción de isocianato a las 7,5 h de reacción. El material se usó como una disolución al 50% de sólidos en MEK.

Preparación de FA-4, HFPO-Diol/N3300/SR-444C (5/30/20)

Una botella de 240 ml se cargó con 5,79 g de Des N3300 (PE de aproximadamente 193, aproximadamente 30 miliequivalentes de NCO), 3,35 g de HFPO-Diol (PM aproximadamente 1341, 10 meq de OH), 9,89 g de SR-444C (PE aproximadamente 494,3, aproximadamente 20 miliequivalentes de OH), 5 gotas de catalizador de dilaurato de dibutilestaño y 52 g de MEK (aproximadamente 30% de sólidos) en atmósfera de nitrógeno. La disolución se hizo reaccionar a  $70^\circ\text{C}$  en un baño de aceite con una barra agitadora magnética durante 10 h después de sellar la botella. Había una pequeña cantidad de precipitado formado al reposar a temperatura ambiente. El análisis por FTIR no mostró señal de -NCO sin reaccionar.

FA-5, un aducto de HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> y TMPTA en relación molar aproximadamente 1:1 se preparó según el procedimiento descrito en el párrafo [0110], del documento US 7.101.618.

Preparación de FC-6, HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH(OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>

FA-6 se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la preparación n° 25 en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 11/277162, presentada el 22 de marzo, 2006 titulada "PERFLUOROPOLYETHER URETHANE ADDITIVES HAVING (METH)ACRYL GROUPS AND HARD COATS" a partir de HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>=CHC(O)Cl. HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH se preparó según la preparación n° 6 o párrafo [0066], de la publicación de patente de EE.UU. n° 2005/0249956.

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 250 ml, equipado con agitador superior, se cargaron 63,5 g (0,05 mol) de HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, 9,56 g (0,946 mol) de trietilamina y 100 g de acetato de etilo. Al matraz a temperatura ambiente se añadieron 11,26 g (0,0945 mol) de cloruro de acrililo usando un embudo de adición compensador de presión a lo largo de 12 min, con la temperatura de reacción subiendo de 25 a un máximo de  $40^\circ\text{C}$ . El embudo de adición se lavó con 5 g adicionales de acetato de etilo que se añadieron a la reacción que después se puso en un baño a  $40^\circ\text{C}$ , y se dejó reaccionar durante un tiempo adicional de 2 h y 10 min. Después, la capa orgánica se lavó sucesivamente con 65 g de ácido sulfúrico acuoso al 2%, 65 g de bicarbonato sódico acuoso al 2% y 65 g de agua, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró, se trató con 16 mg de metoxihidroquinona (MEHQ), y se concentró en un rotavapor a  $45^\circ\text{C}$  para dar 62,8 g de producto bruto. Después se cromatografiaron 35 g de este material en 600 ml de gel de sílice (SX0143U-3, calidad 62, n° de malla 60-200, EM Science) usando acetato de etilo:heptano 25:75 como eluyente. Las dos primeras fracciones eran de 250 ml de volumen, las fracciones restantes eran de 125 ml de volumen. Se combinaron las fracciones 4-10, se añadieron 8 mg de MEHQ a las fracciones, que se concentraron en un rotavapor a  $55^\circ\text{C}$  para proporcionar el producto que tenía un % en peso de flúor calculado de 58,5%

Preparación de FA-7, (ArO)CH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>OAr

Se preparó (ArO)CH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>OAr a partir de CH<sub>3</sub>OC(O)-HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub> y (HO)CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH por reacción con NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, seguido de reacción con CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Cl, según el procedimiento descrito en la preparación n° 26, de la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 11/277162, presentada el 22 de marzo, 2006, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia, en la preparación de HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>OAr a partir de HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub> cuando se usó CH<sub>3</sub>O(O)C-HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub> en sustitución de HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub> en la reacción con NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH, seguido de reacción con CH<sub>2</sub>=CHCOCl.

Preparación de FA-8, metacrilato de perfluoropoliéter monofuncional, HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>

Este compuesto se hace por un procedimiento similar al descrito en la publicación de EE.UU. n° 2004/0077775, titulado "Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith," presentada el 24 de mayo, 2002, para la síntesis de metacrilato de (HFPO)<sub>k</sub>, sustituyendo  $F(CF_2CF_2)_xCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$  con  $x=10,5$  por  $F(CF_2CF_2)_xCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$  con  $x=6,8$ , peso molecular de 1344.

Preparación de FA-9 MeFBSE-MDI-HEA (también denominado C4MH)

Se preparó C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCO-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> (MeFBSE-MDI-HEA) según el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n° 2005/0143541, párrafo 0104.

C. Métodos de ensayo

Método para determinar el ángulo de contacto:

Los revestimientos se lavaron durante 1 min por agitación manual con IPA antes de someterlos a la medición de los ángulos de contacto del agua y hexadecano. Las mediciones se hicieron usando como se recibió el "aceite" de hexadecano de calidad reactivo (Aldrich) y agua desionizada filtrada a través de un sistema de filtración obtenido de Millipore Corporation (Billerica, MA), en un analizador de ángulo de contacto con video, disponible con el número de producto VCA-2500XE de AST Products (Billerica, MA). Los valores dados son las medias de las mediciones de al menos 3 gotas medidas en el lado derecho e izquierdo de las gotas. Los volúmenes de las gotas eran 5 µl para las mediciones estáticas y 1-3 µl para el avance y retroceso. Para el hexadecano, solo se dieron los ángulos de contacto de avance y retroceso, porque se encontró que los valores estático y de avance eran casi iguales.

Método para determinar la repelencia del marcador:

Para este ensayo, se usaron como marcadores el marcador permanente Sharpie, bolígrafo Vis-à-vis Permanent Overhead Project o marcador permanente King Size (todos disponibles en el comercio en Sanford, EE.UU.). Primero, se cortó la punta del marcador seleccionado con una cuchilla de afeitar para proporcionar una punta de marcaje plana amplia. Después, usando el marcador y el borde de una regla recta como guía, se dibujó una línea recta sobre los revestimientos de muestra aplicados sobre un sustrato de PET, a una velocidad de 15 cm por segundo. Se observó el aspecto de la línea recta dibujada sobre los revestimientos y se asignó un número para reflejar el grado de repelencia del revestimiento de muestra frente a los marcadores. Un número asignado de 1 indica una repelencia excelente mientras que un número asignado de 5 indica mala repelencia. Dependiendo del marcador usado, los resultados se dan como ensayo de Sharpie, ensayo de Vis-à-vis o ensayo de marcador King. Método para determinar la resistencia a disolventes: Para este ensayo, se puso una gota (aproximadamente de 1,25 cm de diámetro) de metiletilcetona (MEK) u otro disolvente orgánico sobre un revestimiento de muestra aplicado sobre un sustrato de PET, y se dejó secar a temperatura ambiente. Después, se observó visualmente en el revestimiento de muestra el aspecto y se clasificó como Turbio (H, *Haze*), indicando mala repelencia al disolvente o Transparente (C, *Clear*), indicando buena repelencia al disolvente. Además, usando el método anterior para el ensayo del marcador, se repitió el ensayo de Sharpie en el sitio donde se llevó a cabo el ensayo de repelencia de una gota de MEK o disolvente orgánico.

Ensayo de lana de acero:

La resistencia a la abrasión de las películas curadas se ensayó en la dirección cruzada a la dirección del revestimiento, usando un dispositivo mecánico capaz de oscilar una gasa o lana de acero sujeta a un estilete (mediante una junta de caucho) a través de la superficie de la película. El estilete oscilaba a lo largo de una amplia anchura de barrido de 10 cm con una velocidad de 3,5 pasadas/s, en donde una pasada se define como un solo viaje de 10 cm. El estilete tenía una geometría cilíndrica plana, con un diámetro de 3,2 cm (1,25 pulgadas). El dispositivo estaba equipado con una plataforma en la que se pusieron pesos para aumentar la fuerza ejercida por el estilete normal a la superficie de la película. La gasa se obtuvo de Summers Optical, EMS Packaging, una subsección de EMS Acquisition Corp., Hatsfield, Pensilvania con la denominación comercial "Mil Spec CCC-c-440 Producto nº S12905". La gasa se dobló en 12 capas. La lana de acero se obtuvo de Rhodes-American, una sección de Homax Products, Bellingham, Washington con la denominación comercial "#0000-Super-Fine" y se usó como se recibió. Se ensayó una sola muestra para cada ejemplo, con el peso en gramos aplicado al estilete y el número de pasadas usadas durante el ensayo descrito. Rayado no visible se describe en las tablas como "NS" (*No scratching*).

D. Preparación de composiciones de revestimiento duro y las capas de revestimiento duro resultantes

Las composiciones de revestimiento duro se prepararon con la relación de % en peso descrita en general en las siguientes tablas. El revestimiento en una película multicapas de control solar se hizo con un grosor en seco de aproximadamente 4 micrómetros usando una varilla de alambre enrollado. El revestimiento se secó en un horno a 110°C durante aproximadamente 1 a 2 min y después se puso en una cinta transportadora acoplada a un dispositivo de curado por luz ultravioleta (UV) y se curó por UV usando una bombilla H de 500 vatios (500 W) a 6,1 m/min (20 pies/min). Después los revestimientos se analizaron usando los métodos de ensayo descritos antes.

1. Multiacrilatos de HFPO que contienen uretano como aditivo en composiciones de revestimiento duro de ATO

Se añadió 1-2% de D-1173 (disolución al 10% en MEK) a la dispersión de revestimiento duro de nanopartículas de ATO-1 al 30%, diluida con MEK. Se prepararon los aditivos de fluoro-acrilato FA-1, FA-2, FA-3 y FA-4 como se ha descrito antes, se diluyeron con MEK, EtOAc o MEK/disolventes mezclados hasta disolución al 30%, y después se añadieron a la disolución de ATO en diferentes proporciones. La disolución al 30% se aplicó como revestimiento sobre películas multicapas de control solar con una varilla de alambre enrollado nº 10. Las películas revestidas se

secaron en horno a 110°C durante ~2 min, después se curaron por UV en atmósfera de N<sub>2</sub> con bombilla H a 6,1

m/min (20 pies/min). Las formulaciones de revestimiento detalladas y la calidad del revestimiento se registraron en la tabla 1. Control-1 es formulación de ATO-1 puro sin ningún aditivo de fluoro-acrilato (0% FA). Control-2 es la formulación de ATO-2 con 0,06% de aditivo FA-1, y la formulación se aplicó como revestimiento usando un

## ES 2 464 450 T3

- 5 procedimiento de revestimiento con boquilla de extrusión y se curó usando bombillas H y D Fusion (a 60% de potencia) a 15,24 m/min (50 pies/min) para obtener un revestimiento seco de aproximadamente 2,6 micrómetros de grosor. Siguiendo el procedimiento de revestimiento del revestimiento duro, se aplicó un revestimiento de adhesivo sensible a la presión (PSA) en la superficie opuesta de la superficie del revestimiento duro y se laminó sobre el mismo un forro desprendible de silicona. El revestimiento de PSA se aplicó a aproximadamente 8,61 g/m<sup>2</sup> (0,8 g/ft<sup>2</sup>) de peso de revestimiento seco.

Tabla I

Formulación de revestimiento duro de ATO con aditivo de perfluoropoliéter

Ej. N°	ATO	FA	FA %	Calidad del revestimiento
Control-1	ATO-1	Nada	0	Buena
Control-2	ATO-2	FA-1	0,06	Buena
1	ATO-1	FA-1	0,1	Buena
2	ATO-1	FA-1	0,25	Buena
3	ATO-1	FA-1	0,5	Buena
4	ATO-1	FA-1	1,0	Buena
5	ATO-1	FA-1	2,0	Buena
6	ATO-1	FA-2	0,5	Buena
7	ATO-1	FA-3	0,5	Buena
8	ATO-1	FA-4	0,5	Buena

- 10 La repelencia del marcador y el ángulo de contacto se midieron como se ha discutido antes y los resultados de las formulaciones de la tabla 1 se resumen en la tabla II.

Tabla II

Datos de repelencia del marcador y del ángulo de contacto con aditivo de perfluoropoliéter

Ej. N°	Ensayo de Sharpie	Ensayo de King Size	Ensayo de Vis-à-vis	Ángulo de contacto del H <sub>2</sub> O de Av/Retr/Estático (°)	Ángulo de contacto del aceite Av/Retr/Estático (°)
Control-1	5	5	5	79/45/71	10/5/13
Control-2	3	5	3	110/53/99	55/43/54
1	1	1	1	103/75/100	60/50/57
2	1	1	1	106/82/102	68/60/63
3	1	1	1	110/88/109	72/64/67
4	1	1	1	124/99/120	74/63/68
5	1	1	1	115/88/111	70/63/66
6	1	1	1	116/88/110	69/61/67
7	1	1	1	115/90/107	68/62/66
8	2	1	2	100/73/94	55/45/52

- 15 A partir de los resultados anteriores se puede ver que, 0,25□1% de FA-1 proporciona resultados deseables con respecto a la repelencia para una característica de limpieza fácil

La resistencia a disolventes y los correspondientes ensayos de marcador Sharpie se llevaron a cabo como se ha discutido antes y los resultados se registran en la tabla III.

Tabla III

Resistencia a disolventes con aditivo de perfluoropoliéter sobre PET

Ej. N°	IPA	Tolueno	MIBK	Acetona	EtOAc	MEK	DMF
1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
2	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
3	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
4	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
5	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
6	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
7	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
8	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
Control-1	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5
Control-2	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3	C/3

Todos los revestimientos duros mostraron una excelente resistencia al disolvente, y no se observó cambio de aspecto con los disolventes seleccionados, lo que indicaba que el revestimiento era tolerante a la limpieza con formulaciones de limpieza basadas en disolvente. Todas las repelencias al marcador Sharpie también permanecieron después del ensayo de disolvente.

- 5 Estas mejoras en la resistencia a disolventes, repelencia de marcadores, y durabilidad mecánica, que se presentan mediante al menos algunas realizaciones de la invención, pueden deberse al menos en parte al grado de reticulación en las capas de revestimiento duro que se forma a partir de las composiciones de la invención. En general, dicho grado de reticulación no se puede alcanzar a partir de procedimientos de polimerización no curados por UV. También se ha sugerido que tanto los ángulos de contacto de agua/aceite altos como la buena resistencia a disolventes, pueden ayudar a conseguir características de repelencia de marcador altas.

El ensayo de durabilidad se llevó a cabo como se ha discutido antes y los resultados se muestran en la siguiente tabla IV.

Tabla IV

Resultados del ensayo de lana de acero y medición del índice de refracción\*

Ej. N°	Antes de la lana de acero		Después de la lana de acero		
	Repelencia a la tinta	Repelencia a la tinta	Aspecto del revestimiento	Ángulo de contacto del H <sub>2</sub> O de Av/Retr/Estático	Ángulo de contacto del aceite Av/Retr/Estático
Control-2	S	No	NS	66/15/65	27/13/25
1a**	S	S	NS	116/98/110	70/63/69
2	S	S	NS	111/78/98	67/55/64
3	S	S	NS	118/80/112	49/34/46
3a**	S	S	NS	108/97/105	50/44/47
4	S	S	NS	115/82/110	69/52/65
5	S	S	NS	119/86/111	68/46/62

- 15 \*: Ensayo de lana de acero mediante estilete de 3,17 cm (1,25 pulgadas), 500 g de peso y 300 pasadas; \*\*Revestido con varilla de alambre enrollado n° 30.

2. Multiacrilatos de HFPO que contienen uretano como aditivo en composiciones de revestimiento duro de ATO

- 20 Se ensayaron los ángulos de contacto del agua y hexadecano para las composiciones de revestimiento duro que incluían aditivos de fluoro-acrilato no uretanos. Las formulaciones particulares y los resultados de ensayo se pueden ver en las tablas V, VI, VII y VIII a continuación.

- 25 En general, el aditivo (FA-5, FA-6, FA-7, y FA-8) se diluyó en MEK para dar una disolución al 10% en peso. El ATO se diluyó con Carbitol para hacer una disolución al 30% que incluía 1% en peso de D-1173 (fotoiniciador). Después, la disolución de aditivo y la disolución de ATO se combinaron en las proporciones dadas en las respectivas tablas a continuación. El ensayo de ángulos de contacto y repelencia del marcador se llevaron a cabo después y los resultados se presentan a continuación.

Tabla V

Aditivo (HFPO)<sub>x</sub>-CONHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NHCH<sub>3</sub>/TMPTA (FA-5) a revestimiento duro de ATO:

Ej. N°	Formulación (Relación en peso)	Calidad del revestimiento	H <sub>2</sub> O			HD			Ensayo de marcador			
			Av	Retr	Estático	Av	Retr	Estático	King	Vis a Vis	Sharpie	
9	ATO/FA-5 (99,75/0,25)	buena	114	95	107	64	57	63	1	1	1	
			113	88	106	72	59	63				
			110	87	106	70	60	69				
			Media	112,3	90,0	106,3	68,7	58,7				65,0
10	ATO/FA-5 (99,5/0,5)	conforme (perlas pequeñas)	114	93	105	73	53	70	1	1	1	
			116	93	108	72	52	70				
			Media	115	93	106,5	72,5	52,5				70
			11	ATO/FA-5 (99,0/1,0)	algo de estañado	113	88	109				73
114	94	110				73	63	73				
Media	112	93				108	73,0	63,5	73,0			
113,0	91,7	109,0				73,0	63,5	73,0				

Tabla VI

Aditivo (HFPO)<sub>x</sub>-CONHCH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>OAr (FA-6) a revestimiento duro de ATO:

Ej. N°	Formulación (Relación en peso)	Calidad del revestimiento	H <sub>2</sub> O			HD			Ensayo de marcador		
			Av	Retr	Estático	Av	Retr	Estático	King	Vis a Vis	Sharpie
12	ATO/FA-6 (99,75/0,25) Media	conforme	119	106	110	73	67	72	1	1	1
			115	105	110	69	65	72			
			117	104	112	73	64	72			
			117,0	105,0	110,7	71,7	65,3	72,0			
13	ATO/FA-6 (99,5/0,5) Media	conforme	119	102	111	72	63	71	1	1	1
			118	103	113	72	63	71			
			119	102,5	112	72	63	71			
			119,3	101,3	113,0	72,0	65,0	71,5			
14	ATO/FA-6 (99,0/1,0) Media	buena	121	102	114	72	65	71	1	2	1
			117	100	112	72	65	72			
			120	102	113						
			119,3	101,3	113,0	72,0	65,0	71,5			

Tabla VII

- 5 Aditivo (ArO)CH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH(OAr)CH<sub>2</sub>OAr (FA-7, al 10% en MEK) a revestimiento duro de ATO:

Ej. N°	Formulación (Relación en peso)	Calidad del revestimiento	H <sub>2</sub> O			HD			Ensayo de marcador		
			Av	Retr	Estático	Av	Retr	Estático	King	Vis a Vis	Sharpie
15	ATO/FA-7 (99,75/0,25) Media	buena	113	95	107	68	57	68	1	2	1
			112	94	106	67	55	69			
			112,5	94,5	106,5	67,5	56	68,5			
			112	98	108	70	55	67			
16	ATO/FA-7 (99,5/0,5) Media	buena	112	98	108	70	55	67	1	2	1
			112	97	109	70	56	69			
			112	97,5	108,5	70	55,5	68			
			114	96	107	71	60	69			
17	ATO/FA-7 (99,0/1,0) Media	buena	114	96	107	71	60	69	1	1	1
			114	97	107	71	60	69			
			114	96,5	107	71	60	69			
			114	96,5	107	71	60	69			

Tabla VIII

Aditivo (HFPO)<sub>x</sub>-CONHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)CMe=CH<sub>2</sub> (FA-8) a revestimiento duro de ATO:

Ej. N°	Formulación (Relación en peso)	Calidad del revestimiento	H <sub>2</sub> O			HD			Ensayo de marcador		
			Av	Retr	Estático	Av	Retr	Estático	King	Vis a Vis	Sharpie
18	ATO/FA-8 (99,75/0,25) Media	algo de destañado	99	77	95	46	33	43	2	2	2
			99	77	95	48	35	45			
			99	77	95	47	34	44			
			102	80	99	65	45	57			
19	ATO/FA-8/MeFBSEA (99,75/0,25/5) Media	buena	100	78	97	65	44	58	1	2	2
			101	79	98	65	44,5	57,5			
			102	83	95	55	43	50			
			103	81	93	55	42	51			
20	ATO/FA-8 (99,5/0,5) Media	buena	103	82	94	55	42,5	50,5	1	2	1
			110	92	103	70	57	70			
			111	92	105	69	58	68			
			111	92	104	70	57,5	69			
21	ATO/FA-8 (99,0/1,0) Media	buena	110	92	103	70	57	70	1	1	1
			111	92	105	69	58	68			
			111	92	104	70	57,5	69			
			111	92	104	70	57,5	69			

10

Como se ve en las tablas V, VI, VII y VIII, todos los aditivos de fluoro-acrilato no uretano que se ensayaron produjeron capas de revestimiento duro con propiedades convenientes, tales como resistencia a disolventes a acetona, tolueno, IPA, MIBK, EtOAc y DMF, y buena durabilidad en el ensayo de abrasión de lana de acero.

3. MeFBSE-MDI-HEA (FA-9) como aditivo para revestimiento duro de ATO curable por UV:

Un revestimiento duro de nanopartículas de ATO-1 se combinó con 1% de fotoiniciador D-1173 (disolución al 10% en MEK), y después se diluyó con MEK hasta una disolución al 20%. Se añadieron aditivos de fluoro-acrilato junto con un catalizador de hidrosililación, complejo de platino-diviniltetametildisiloxano (n° CAS 68478-92-2), al 0,015% en peso, y después se diluyeron con heptano hasta una disolución al 10%. La disolución al 20% de ATO/aditivo se formuló con una relación en peso diferente (basada en la siguiente tabla V), y se aplicó como revestimiento sobre una película de PET con una varilla de alambre enrollado n° 10. Las películas revestidas se secaron en un horno a 110°C durante 5 min, después se curaron con UV en atmósfera de N2 con bombilla H (100% de potencia) a 6,1 m/min (20 pies/min). Las formulaciones de revestimiento detalladas, calidad del revestimiento, se registraron en la tabla IX. Los resultados de datos de repelencia del marcador, ángulos de contacto y resistencia del disolvente se resumen en las tablas X y XI.

Tabla IX

Formulación de revestimiento duro de ATO con aditivo MeFBSE-MDI-HEA (FA-9)

Ej. n°	ATO-1 (disolución al 30%)	FA-9 (disolución al 30%)	Calidad del revestimiento
22	99,0%	1,0%	Buena
23	98,0%	2,0%	Buena
24	95,0%	5,0%	Buena

15 Tabla X

Datos de repelencia del marcador y del ángulo de contacto con aditivo de perfluoropoliéter\*

Ej. n°	Ensayo de Sharpie	Ensayo de King Size	Ensayo de Vis-à-vis	Ángulo de contacto del H <sub>2</sub> O de Av/Retr/Estático (°)	Ángulo de contacto del aceite Av/Retr/Estático (°)
22	5	5	5	No medido	No medido
23	1	1	1	118/100/107	75/69/72
24	1	1	1	118/87/115	70/55/66

Tabla XI

Resistencia a disolventes con aditivo de perfluoropoliéter sobre PET

Ej. N°	IPA	Tolueno	Mink	Acetona	EtOAc	MEK	DMF
22	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
23	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1

20

4. Propiedades del artículo de control solar

Se hizo una película multicapas que contenía aproximadamente 446 capas en una línea de producción de película plana secuencial por un procedimiento de coextrusión. La película de polímero multicapas se hizo a partir de coPEN y PETG (disponible en Eastman Chemicals). El coPEN se polimerizó con 90% de PEN y 10% de PET de monómeros de partida. Se usó un método de bloque de alimentación (tal como el descrito por la patente de EE.UU. 3.801.429) para generar aproximadamente 223 capas ópticas con un gradiente de grosor de capas aproximadamente lineal de una capa a otra a través del extruido.

Se suministró el coPEN al bloque de alimentación mediante una extrusora a una velocidad de aproximadamente 59,87 kg/h (132 lb/h) y el PETG a aproximadamente 72,57 kg/h (160 lb/h). Se usa una parte del PETG como capas límite protectoras (PBL) en cada lado del extruido con un flujo total de aproximadamente 14,51 kg/h (32 lb/hr). La corriente de material después pasó por un multiplicador asimétrico 2 veces con una relación de diseño de multiplicación de aproximadamente 1,25. Los conceptos y función del multiplicador se describen en las patentes de EE.UU. 5.094.788 y 5.094.793. La relación del multiplicador se define como el grosor de capa medio de las capas producidas en el conducto mayor dividido entre el grosor de capa medio de las capas en el conducto menor. Esta relación del multiplicador se eligió para proporcionar un pequeño solapamiento de las dos bandas de reflectancia creadas por los dos conjuntos de 223 capas. Cada conjunto de 223 capas tiene el perfil de grosor de capa aproximado creado por el bloque de alimentación, con los factores de escala del grosor total determinados por el multiplicador y las velocidades de extrusión de la película. Después del multiplicador, se añadieron las capas exteriores a aproximadamente 32,66 kg/h (72 lb/h) (total) que se alimentaron desde una tercera extrusora. Después la corriente de material pasó a través de una boquilla de película y sobre una rueda de moldeo enfriada con agua.

30  
35  
40

El equipamiento del procedimiento en fundido de PETG se mantuvo a aproximadamente 260°C (500°F), el equipamiento del procedimiento en fundido del coPEN (tanto las capas ópticas como exteriores) se mantuvo a

aproximadamente 274°C (525°F), y el bloque de alimentación, multiplicador, corriente de fundido de la capa exterior y boquilla se mantuvieron a aproximadamente 274°C (525°F).

5 El bloque de alimentación usado para hacer la película para este ejemplo se diseñó para dar una distribución de grosor de las capas lineal con una relación 1,3:1 de la capa más gruesa a la más finas en condiciones isotérmicas. Los errores en este perfil de capas se corrigen con el perfil calentador de varilla axial, como se describe en el documento US 6.827.886, que se incorpora por referencia en la presente memoria. La velocidad de la rueda de moldeo se ajustó para el control preciso del grosor de película final, y por lo tanto, la posición del límite de banda final.

10 La temperatura del agua de entrada en la rueda de moldeo era aproximadamente 7°C. Se usó un sistema de sujeción de alto voltaje para sujetar el extruido a la rueda de moldeo. El alambre de sujeción era de aproximadamente 0,17 mm de grosor y se aplicó un voltaje de aproximadamente 6,5 kV. El alambre de sujeción es colocado manualmente por un operario a aproximadamente de 3 a 5 mm desde la hoja en el punto de contacto a la rueda de moldeo para obtener un aspecto liso de la hoja de moldeo. La hoja de moldeo se orientó continuamente mediante equipamiento convencional de orientador longitudinal (LO) y estirador secuencial. La hoja se orientó longitudinalmente a una relación de estirado de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 132°C (270°F). La película se calentó previamente a 124°C (255°F) en aproximadamente 15 s en la rama tensora y se estiró en la dirección transversal hasta una relación de estirado de aproximadamente 3,5 a 132°C (270°F). La película se termofijó en el horno de la rama tensora a una temperatura de aproximadamente 238°C (460°F) durante aproximadamente 30 segundos. La película acabada tenía un grosor final de aproximadamente 0,0089 cm (0,0035 pulgadas).

15 La película multicapas, preparada antes después se revistió con la formulación de control-2 a la que se hace referencia en la tabla I anterior, se secó y se curó como se ha descrito antes. Se midieron la transmisión óptica y el espectro de reflexión del artículo usando un espectrofotómetro Lambda 19 (Perkin Elmer, Boston MA). Después los espectros se importaron a los programas Optics4 y Windows 5.2 disponibles en Lawrence Berkeley National Laboratories para analizar las propiedades térmicas y ópticas de los sistemas vidriados. Los programas se pueden descargar de <http://windows.lbl.gov/software/>.

20 El coeficiente de ganancia de calor solar ("SHGC") es la fracción de la radiación solar incidente admitida a través de una ventana, tanto directamente transmitida como absorbida y posteriormente liberada al interior. El SHGC se expresa como un número entre 0 y 1. Cuanto menor es el SHGC de una ventana, menos calor solar transmite. La tabla XII muestra el rendimiento solar del artículo.

Tabla XII

Rendimiento solar del artículo con revestimiento duro de la formulación de "control-2"

Transmisión de luz visible (%)	Coefficiente de ganancia de calor solar (SHGC)	Turbidez (%)	Transmisión solar total (%)	Reflexión solar total (%)	Absorción solar total (%)
71	0,51	1	41	24	35

35 La presente invención no debe considerarse limitada por los ejemplos particulares descritos antes, sino más bien debe entenderse que cubre todos os aspectos de la invención, como se establece razonablemente en las reivindicaciones adjuntas. Diferentes modificaciones, procedimientos equivalentes, así como numerosas estructuras a las que se puede aplicar la presente invención, serán fácilmente evidentes para el experto en la técnica a la que la presente invención se dirige tras revisión de la presente memoria descriptiva.

## REIVINDICACIONES

1.- Un artículo que comprende:

una película multicapas que refleja la luz infrarroja que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero; y

5 una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde dicha capa de revestimiento duro comprende nanopartículas que absorben luz infrarroja dispersas en la misma y en donde la capa de revestimiento duro tiene un ángulo de contacto estático del agua que es mayor que 70 grados, y un ángulo de contacto estático del hexadecano que es mayor que 50 grados.

10 2. El artículo según la reivindicación 1, que además comprende una capa adhesiva sensible a la presión dispuesta sobre la película multicapas, estando dispuesta la capa adhesiva sensible a la presión sobre la superficie opuesta de la película multicapas como la capa de revestimiento duro.

3. El artículo según la reivindicación 1, en donde dicha capa de revestimiento duro comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende:

al menos un compuesto reticulable, curable, que comprende un resto que contiene fluoro-;

15 al menos un compuesto no fluorado reticulable, curable;

un material que absorbe luz infrarroja; y

un iniciador de la polimerización.

4. Un artículo que comprende:

20 una película multicapas que refleja la luz infrarroja que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero; y

una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde la capa de revestimiento duro comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende:

al menos un compuesto que contiene fluoro-acrilato reticulable, curable;

al menos un compuesto no fluorado reticulable, curable;

25 nanopartículas que absorben luz infrarroja; y

un iniciador de la polimerización.

5. El artículo según la reivindicación 4, en donde el resto de fluoro- es

30 a)  $F(RfcO)_x CdF2d-$  o  $-CdF2dO(RfcO)_x CdF2d$  en donde cada Rfc representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cada x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2, CdF2d puede ser lineal o ramificado, y en donde d es un número entero de 1 a 8; o

b)  $CdF2d+1$ , en donde d es de 1 a 8; o

c)  $CF3CF2CF2CHFCF2-$ ;  $CF3CHFO(CF2)3-$ ;  $(CF3)2NCF2CF2-$ ;  $CF3CF2CF2OCF2CF2-$ ;  $CF3CF2CF2OCHCF2-$ ;  $n-C3F7OCF(CF3)-$ ;  $H(CF2CF2)3-$ ; o  $n-C3F7OCF(CF3)CF2OCF2-$ .

6. El artículo según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es:

35  $(R_i QXC(O)NH)_m - R_i - (NHC(O)OQ(A)_a)_n$  (Fórmula 1)

en donde  $R_i$  es un resto de un multi-isocianato;

X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_f$  es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $F(RfcO)_x CdF2d-$

40 en donde cada Rfc representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2;

CdF2d puede ser lineal o ramificado, y d es un número entero de 1 a 8;

Q es independientemente un grupo conector con una valencia de al menos 2;

A es un grupo funcional (met)acrilato  $-XC(O)C(R_2)=CH_2$ , donde  $R_2$  es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F, y X es como se ha definido antes;

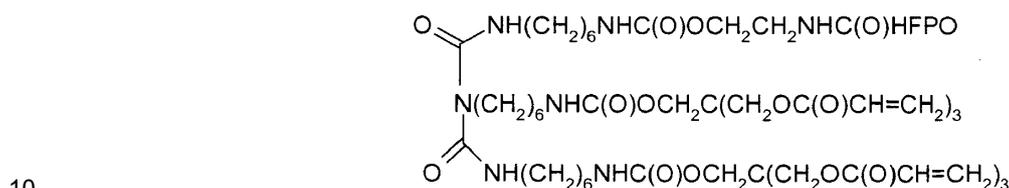
m es al menos 1;

5 n es al menos 1; y

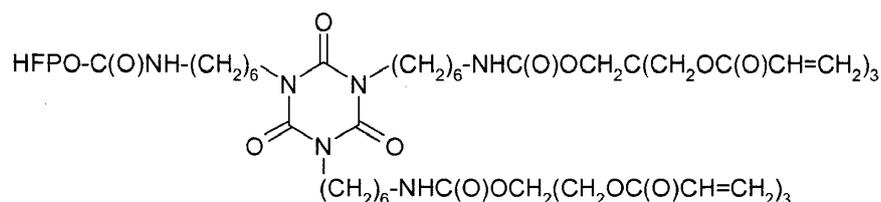
a es de 1 a 6,

con la condición de que  $m + n$  es de 2 a 10, y en el que cada unidad a la que se hace referencia mediante los subíndices m y n está unida a una unidad  $R_i$ .

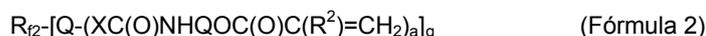
7. El artículo según la reivindicación 6, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es:



o



8. El artículo según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es



15 en donde  $R_{f2}$  es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d-}$  o un resto perfluoropoliéter divalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $-C_d F_{2d} O(R_{fc}O)_x C_d F_{2d-}$ ,

en donde cada  $R_{fc}$  representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

20 x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2;

$C_d F_{2d}$  puede ser lineal o ramificado, y d es un número entero de 1 a 8;

Q es independientemente un grupo de conexión que tiene una valencia de al menos 2;

X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_2$  es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F;

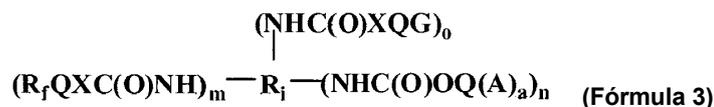
25 a es de 1 a 6; y

g es 1 ó 2.

9. El artículo según la reivindicación 8, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es

30 HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,  
 HFPO-C(O)NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
 HFPO-[C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,  
 HFPO-[C(O)NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,  
 HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH[OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH,  
 HFPO-C(O)NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>OC(O)NH<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
 CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,  
 35 HFPO-C(O)NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-HFPO, o una combinación de los mismos.

10. El artículo según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es



en donde R<sub>i</sub> es un resto de un multi-isocianato;

X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

5 R<sub>f</sub> es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula F(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-1</sub>,

en donde cada R<sub>fc</sub> representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2; y

d es un número entero de 1 a 8;

10 Q es independientemente un grupo conector de valencia al menos 2;

A es un grupo funcional (met)acrilo -XC(O)C(R<sup>2</sup>)=CH<sub>2</sub>, donde R<sup>2</sup> es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F;

G es grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alquilo/arilo sustituido;

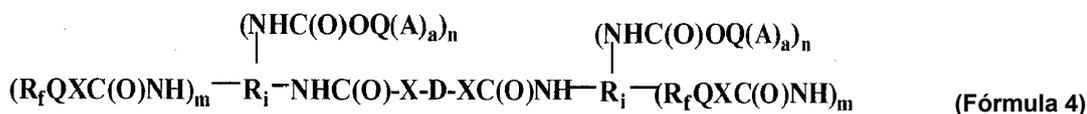
m es al menos 1;

15 n es al menos 1;

o es al menos 1; y

a es de 2 a 6.

11. El artículo según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es



20 en donde R<sub>i</sub> es un resto de un multi-isocianato;

X es O, S o NR, donde R es H o alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>f</sub> es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula F(R<sub>fc</sub>O)<sub>x</sub>C<sub>d</sub>F<sub>2d-1</sub>,

en donde cada R<sub>fc</sub> representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

25 x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2;

C<sub>d</sub>F<sub>2d</sub> puede ser lineal o ramificado, y d es un número entero de 1 a 8;

Q es independientemente un grupo conector de valencia al menos 2;

A es un grupo funcional (met)acrilo -XC(O)C(R<sup>2</sup>)=CH<sub>2</sub>, donde R<sup>2</sup> es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono o H o F;

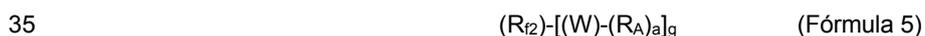
30 m es al menos 1;

n es al menos 1;

a es de 1 a 6; y

D es un resto reactivo con isocianato divalente o q-valente.

12. El artículo según la reivindicación 4, en donde el compuesto que contiene fluoro-acrilato es:



en donde  $R_{f2}$  es un resto perfluoropoliéter monovalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $F(R_{fc}O)_xC_dF_{2d-}$  o un grupo perfluoropoliéter divalente compuesto de grupos que comprenden la fórmula  $-C_dF_{2d}O(R_{fc}O)_xC_dF_{2d-}$ ,

5 en donde cada  $R_{fc}$  representa independientemente un grupo alquileo fluorado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

x representa independientemente un número entero mayor o igual que 2;

$C_dF_{2d}$  puede ser lineal o ramificado, y d es un número entero de 1 a 8;

W es un grupo de unión; y

$R_A$  es un grupo reactivo con radicales libres;

10 a es de 1 a 6, y

g es 1 ó 2.

13. Un artículo de control de luz para bloquear la luz infrarroja de una fuente de luz infrarroja, que comprende:

una película multicapas que refleja la luz infrarroja que tiene capas alternas de un primer tipo de polímero y un segundo tipo de polímero;

15 una capa de revestimiento duro dispuesta sobre la película multicapas, en donde dicha capa de revestimiento duro comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende:

un compuesto de fluoro-acrilato reticulable, curable;

un compuesto orgánico no fluorado reticulable, curable;

nanopartículas que absorben luz infrarroja; y

20 un iniciador de la polimerización; y

un sustrato dispuesto adyacente a la película multicapas que refleja la luz infrarroja.

14. El artículo de control de luz de la reivindicación 13, en donde la capa de revestimiento duro tiene un grosor en el intervalo de 1 a 20 micrómetros.

