

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 818**

51 Int. Cl.:

C08G 77/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2008 E 08742019 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2134769**

54 Título: **Revestimientos duros flexibles de silicona curados térmicamente**

30 Prioridad:

05.03.2007 US 713888

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

28.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAYES, ROBERT F.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 546 818 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

Revestimientos duros flexibles de silicona curados térmicamente

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona en general con cubiertas protectores para artículos de plástico, más particularmente, con una composición de revestimiento duro flexible de silicona que se puede curar con calor que comprende dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico y agente de sililación. Otras realizaciones de la presente invención se dirigen a un proceso para elaborar composiciones de revestimiento duro flexible de silicona.

Antecedentes de la invención

10 Las cubiertas de revestimiento duro disponibles comercialmente que poseen propiedades químicas y físicas que son útiles en una amplia variedad de aplicaciones son bien conocidos en la técnica. Para propósitos de la presente especificación, un revestimiento duro (a.k.a, revestimiento duro) se referirá a una cubierta que exhibe buenas propiedades mecánicas, tales como, flexibilidad, resistencia al rayado y resistencia a la abrasión.

15 Los revestimientos duros de silicona de curado térmico convencionales son a menudo demasiado rígidas y/o frágiles para ser flexionadas o dobladas más allá de una "deformación" del 1.8 por ciento sin fracturación, es decir, agrietamiento o deslaminación de un sustrato. Esta limitación ha restringido el uso de materiales de revestimiento duro de silicona para aplicaciones donde el sustrato es lo suficientemente rígido para mantener la deformación, en la superficie, a menos del 1.8 por ciento de deformación. Como resultado de esta limitación, el uso de revestimientos duros de silicona curados térmicamente se precluye de películas plásticas flexibles y películas de tereftalato de polietileno (PET), en particular, debido a la tendencia de la cubierta para fracturar cuando la película de plástico se flexiona durante manipulación.

20 Normalmente, entre más duros los revestimientos duros, más altamente cruzados exhiben resistencia al rayado mejorada, sin embargo, son menos flexibles y mucho más susceptibles a astillamiento o agrietamiento termomecánico debido a la fragilización de la película como resultado de una alta densidad de cruzamiento. Por el contrario, el revestimiento duro más suave, menos cruzado, aunque no es tan propenso a astillamiento o agrietamiento termomecánico, es susceptible a rayado, manchas de agua, y grabado ácido debido a la baja densidad de cruzamiento de la película curada.

25 Adicionalmente, los revestimientos duros de silicona curados térmicamente se tratan con otros materiales, por ejemplo, materiales de absorción de UV para evitar la degradación del sustrato de polímero subyacente de la exposición a la luz ultravioleta (UV), que afecta la adhesión de la cubierta al sustrato y las propiedades mecánicas y ópticas del sustrato.

30 Por lo tanto es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento duro de silicona térmicamente curado que tenga un alto nivel de flexibilidad, resistencia a la abrasión y, en general, resistencia mejorada al agrietamiento bajo exposición a tensiones térmicas y/o mecánicas.

35 La técnica anterior pertinente comprende los siguientes documentos: el documento US 3,986,997 A describe una composición de cubierta acuosa libre de pigmentos que comprende una dispersión de sílice coloidal en solución de agua-alcohol alifática inferior del condensado parcial de un silanol. El documento US 4,177,315 A describe cubiertas de sílice resistentes a abrasión y un silanol orgánico parcialmente polimerizado. El documento WO 02/02672 A describe un método para aislar poliorganosiloxanos partir de una dispersión acuosa, en donde los poliorganosiloxanos se separan del agua en una forma disuelta con la ayuda de un agente de extracción.

40 Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de acuerdo con la reivindicación 1

La presente invención adicionalmente proporciona un proceso para elaborar una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de acuerdo con la reivindicación 13

45 Las tensiones mecánicas debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CTE) entre cubiertas y sustratos son una fuente significativa de agrietamiento en materiales recubiertos. Sin embargo, la composición de revestimiento duro de silicona curada de la presente invención posee tiempo de producción corto, alargamiento mejorado, resistencia al agrietamiento mejorada bajo exposición a tensiones mecánicas y termomecánicas.

Descripción detallada de la invención

La frase "dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico" se entiende aquí como una dispersión que contiene sílice coloidal y condensado parcial de por lo menos organoalcoxilano como se define en más detalle a continuación. Después de la adición de un agente de sililación a la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de las composiciones de revestimiento duro de silicona resultantes se pueden aplicar directamente sobre una variedad de sustratos, por ejemplo, sustratos de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC), seguido de un curado térmico para proporcionar compuestos de revestimiento duro de silicona que exhiben una flexibilidad mejorada, adhesión, resistencia al agrietamiento, resistencia a la abrasión, y protección a la intemperie.

Se conocen en la técnica dispersiones de silicona de solvente acuoso/orgánico. Generalmente, estas composiciones tienen una dispersión de sílice coloidal en una solución alifática de alcohol /agua del condensado parcial de un alquiltrialquioxisilano, que puede ser metiltrimetoxisilano. Las dispersiones acuosas de sílice coloidal generalmente tienen un tamaño de partícula en el rango de 5 a 150 milimicras de diámetro. Estas dispersiones de sílice se preparan por métodos bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Dependiendo del porcentaje de sólidos deseados en la composición de cubierta final, se pueden agregar alcohol adicional, agua, o un solvente miscible en agua. De manera general, el sistema de solventes debe contener desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 75 por ciento en peso de alcohol para asegurar la solubilidad del siloxanol formado por la condensación del silanol. Si se desea, una cantidad menor de un solvente polar miscible en agua adicional, tal como acetona, butil cellosolve, y similares se pueden agregar al sistema de solvente agua -alcohol. La composición se deja envejecer durante un corto período de tiempo para asegurar la formación del condensado parcial del silanol, es decir, el siloxanol. Ejemplos de dispersiones de silicona de solvente acuoso/orgánico se pueden encontrar en la Patente Estadounidense No.3,986,997 otorgada a Clark que describe dispersiones ácidas de sílice coloidal y silsesquioxano hidroxilatado en un medio de alcohol -agua con un pH de aproximadamente 3 a 6. También, la Patente Estadounidense No. 4,177,315 otorgada a Ubersax describe una composición de cubierta que comprende desde aproximadamente 5 hasta 50 por ciento en peso de sólidos que comprenden de aproximadamente 10 a 70 por ciento en peso de sílice y aproximadamente 90 a 30 por ciento en peso de un silanol orgánico parcialmente polimerizado de la Fórmula general RSi(OH)_3 , en donde R se selecciona de metilo y hasta aproximadamente 40% de un radical seleccionado del grupo que consiste de vinilo, fenilo, gammaglicidoxipropilo, y gamma-metacriloxipropilo, y aproximadamente desde 95 hasta 50 por ciento en peso de solvente, el solvente comprende aproximadamente desde 10 hasta 90 por ciento en peso de agua y aproximadamente desde 90 hasta 10 por ciento en peso de alcohol alifático inferior, la composición de cubierta tiene un pH mayor de aproximadamente 6.2 y menor de aproximadamente 6.5. La Patente No. 4,476,281 otorgada a Vaughn describe la composición de revestimiento duro que tiene un pH desde 7.1 hasta 7.8. En otro ejemplo, la Patente Estadounidense No. 4,239,798 otorgada a Olson et al. describe una cubierta superior de organopolisiloxano, termoendurecible, cargada de sílice que es el producto de condensación de un silanol de la fórmula RSi(OH)_3 en donde R se selecciona del grupo que consiste de radicales alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo, radical 3,3,3-trifluoropropilo, radical gammaglicidoxipropilo y radical gamma-metacriloxipropilo, por lo menos 70 por ciento en peso del silanol es $\text{CH}_3\text{Si(OH)}_3$.

Las dispersiones de sílice coloidal de la presente invención puede contener condensados parciales de ambos organotrioxisilanos y diorganodialcoxisilanos, como se describe más completamente a continuación aquí; y se pueden preparar con solventes orgánicos adecuados, tales como, por ejemplo, de 1 a 4 alcanol de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; glicoles y éteres de glicol, tales como propilenglicolmetil éter y similares y mezclas de los mismos.

Crítico para la comprensión de la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de la presente invención es la relación $T^3:T^2$ de la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico. Se entiende aquí que relación $T^3:T^2$ significa la relación de la cantidad de silano tricondensado, trifuncional, es decir, T^3 , con la cantidad de silano dicondensado, trifuncional, es decir, T^2 , en la dispersión. La especie T^3 es un átomo de silicio que se une covalentemente a un átomo de carbono y tres grupos oxisililo, es decir, C-Si(OSi)_3 . La especie T^2 es un átomo de silicio que se une covalentemente a un átomo de carbono, dos grupos oxisililo y un grupo hidroxilo o oxycarbilo, es decir, $\text{C-Si(OSi)}_2\text{OH}$ o $\text{C-Si(OSi)}_2\text{(OC)}$. La relación $T^3:T^2$ se mide de forma más conveniente al utilizar RMN Si^{29} para medir la cantidad de cada tipo de especies de silicio en la solución de resina y monitorizar su evolución en el tiempo. Las muestras para análisis de RMN Si^{29} se preparan al mezclar 3.0 mL de una solución de resina de revestimiento duro de sólidos al 20-25% con 2.0 mL de una solución de 0.7% (peso/vol) de acetil-acetonato de cromo (III) en acetona deuterada. Las muestras luego se analizan en un sistema de RMN Bruker DPX-400 equipado con una sonda libre de fondo Si-29 con capacidad de desacoplamiento H-1. e utiliza un ancho de barrido de 200 ppm a una frecuencia portadora a -50 ppm. Los datos en bruto se adquieren utilizando el programa de impulso "zgig", desacoplamiento H^1 cerrado en 16 waltz, y un retardo de relajación de 5 segundos. Normalmente se adquieren un total de 3600 exploraciones con el fin de dar a los datos una buena relación de señal a ruido. La integración de las resonancias correspondientes a T^3 y T^2 se utilizan entonces para calcular la relación $T^3:T^2$. El cambio en la relación $T^3:T^2$ con el tiempo es una función de muchos factores tales como la composición de resina, peso molecular de resina, pH, concentración, temperatura, etc. El aumento en la relación $T^3:T^2$ con el tiempo se correlaciona con un aumento en el peso molecular de resina y la viscosidad de solución.

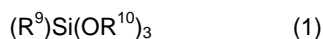
De acuerdo con la invención, la relación $T^3:T^2$ de la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico, es decir, el componente (a) de la presente invención es desde 0.4 hasta 1.3. De acuerdo con otra realización de la invención, la relación $T^3:T^2$ de la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico es desde aproximadamente 0.8 hasta aproximadamente 1.2, y aún en otra realización específica, la relación $T^3:T^2$ es desde aproximadamente 0.85 hasta aproximadamente 1.15.

De acuerdo con una realización de la invención, la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de sílice coloidal y condensado parcial se prepara al mezclar inicialmente un trialcoxisilano, por ejemplo, metiltrimetoxisilano y ácido acético, y después agregar la sílice coloidal, por ejemplo, Ludox, AS-40, junto con agua desionizada. La mezcla resultante se envejece, y opcionalmente se agita, durante aproximadamente 16 horas o más hasta que su relación $T^3:T^2$ es desde aproximadamente 0.4 hasta aproximadamente 1.3. El envejecimiento se produce en condiciones ambiente durante lo cual se puede agregar un alcohol adecuado, tal como, isopropanol, butanol o mezcla de los mismos. Opcionalmente, la temperatura ligeramente elevada desde aproximadamente 25° hasta aproximadamente 65° C se puede utilizar después del período inicial de 16 horas para acelerar el proceso de envejecimiento para obtener la relación $T^3:T^2$ necesaria.

Alternativamente, la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de la presente invención se puede preparar al agregar un trialcoxisilano, por ejemplo, metiltrimetoxisilano, a una dispersión acuosa disponible comercialmente de sílice coloidal. Ejemplos de dispersión acuosa de sílice coloidal comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, Ludox HS 40 y Ludox TM 50 disponibles desde Grace Co.-Davidson y Nalco 1034A disponible de Nalco Chemical Co. de Naperville, Ill., que han sido tratados con ácido acético glacial para ajustar el pH. Después de la adición de metiltrimetoxisilano, se permite que la dispersión acidificada resultante repose durante aproximadamente 1 hora hasta que el pH se estabiliza a aproximadamente 4.5. Las composiciones resultantes se pueden envejecer durante varios días para asegurar una relación $T^3:T^2$ desde aproximadamente 0.4 hasta aproximadamente 1.3 del condensado parcial de metiltrimetoxisilano y la dispersión de sílice de metanol-agua.

Las fuentes adicionales de una dispersión de sílice coloidal de la presente invención se pueden preparar por los métodos descritos en p 312-461, "The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley & Sons, (1979), pg. 312 a 461 (ISBN 0-471-02404-X).

De acuerdo con una realización de la invención, el organoalcoxisilano(s) utilizado en la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de la presente invención incluye organotrialcoxisilanos de la fórmula general (1):



en donde

R^9 es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente R^9 es un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinil ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático, por ejemplo, fenilo; y

cada ocurrencia de R^{10} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un acetilo ($-C(=O)CH_3$).

Los organotrialcoxisilanos que pueden formar un condensado parcial incluyen, pero no se limitan a 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiroxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltrihiroxisilano, metiltrihiroxisilano, feniltrialcoxisilano (por ejemplo, feniltrihiroxisilano y feniltrimetoxisilano), y mezclas de los mismos y similares. De acuerdo con una realización específica de la invención, el organotrialcoxisilano utilizado para preparar la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de la presente invención es metiltrimetoxisilano o metiltrihiroxisilano, o una mezcla de estos.

Se pueden agregar organoalcoxisilanos adicionales a la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico para proporcionar condensados parciales. Otros organosilanos adecuados incluyen aquellos de la fórmula general (2):

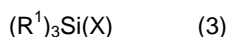


en donde

cada ocurrencia de R^{11} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente R^{11} es un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático, por ejemplo, fenilo; y cada ocurrencia de R^{12} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un acetilo ($-C(=O)CH_3$).

Diorganodialcoxisilanos útiles incluyen, pero no se limitan a 3,3,3-trifluoropropilmetildimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildihidroxisilano, dietildimetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, dietildietoxisilano, dimetildietoxisilano, y metilfenildimetoxisilano mezclas de los mismos y similares. De acuerdo con una realización específica de la invención, el diorganodialcoxisilano utilizado para preparar la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico de la presente invención es dimetildimetoxisilano o dimetildihidroxisilano, o una mezcla de estos.

Los agentes de sililación utilizados en la preparación de las composiciones de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de la presente invención, es decir, los componentes (b), son agentes de sililación monofuncionales y son de la fórmula general (3):



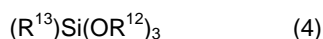
en donde

cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente R^1 es un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático; y X es un halógeno (por ejemplo, -Cl, -Br, -I); un alcoxi ($-OR^2$), en donde cada R^2 es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un hidroxilo ($-OH$); un carboxilato ($-OC(=O)R^3$), en donde R^3 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un sulfonato ($-OSO_2R^4$), en donde R^4 es un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un acetamido ($-NR^5C(=O)R^6$), en donde R^5 y R^6 son un hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un amino ($-NR^7_2$), en donde cada R^7 es independientemente un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; o un silazano ($-NR^8SiR^1_3$), en donde cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente cada ocurrencia de R^1 es independientemente un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático, y R^8 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor.

Agentes de sililación monofuncionales útiles de la presente invención incluyen, pero no se limitan a trimetilclorosilano, trietilclorosilano, fenildimetilclorosilano, trimetilacetoxisilano, N-(t-butildimetilsilil)-N-metiltrifluoroacetamida, t-butildimetilsililtrifluorometanosulfonato, n-butildimetil(dimetilamino)silano, hexametildisilazano (HMDZ), diviniltetrametildisilazano, 3,3,3-trifluoropropildimetilmtoxisilano, trimetilmtoxisilano, trimetilhdroxisilano, trietilmtoxisilano, 3,3,3-trifluoropropildimetilacetoxisilano, y trietiletoxisilano.

De acuerdo con una realización específica de la invención, el hexametildisilazano es el agente de sililación utilizado para proporcionar la composición de revestimiento duro de silicona curada térmica.

Se pueden utilizar agentes de sililación adicionales en la preparación de las composiciones de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de la presente invención e incluyen diorganodialcoxisilanos, como se describió aquí anteriormente, y organotrialcoxisilanos de la fórmula general (4):



en donde

R^{13} es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, con la condición que R^{13} no es el mismo que R^{11} ; y

cada ocurrencia de R^{12} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un acetilo ($-C(=O)CH_3$).

Los agentes de sililación organotrialcoxisilanos útiles incluyen, pero no se limitan a 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, feniltrialcoxisilano (por ejemplo, feniltrietoxisilano y feniltrimetoxisilano), y mezclas de los mismos y similares.

De acuerdo con la invención, la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor comprende:

5 a) una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxilano dicha dispersión posee una relación $T^3:T^2$ desde aproximadamente 0.4 hasta aproximadamente 1.3; y

b) por lo menos un agente de sililación monofuncional, en donde el agente de sililación monovalente se describe por la fórmula general (3)



en donde

10 cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente R^1 es un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático; y

15 X es un halógeno (por ejemplo, $-Cl$, $-Br$, $-I$); un alcoxi ($-OR^2$), en donde R^2 es un radical hidrocarburo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un hidroxilo ($-OH$); un carboxilato ($-OC(=O)R^3$), en donde R^3 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un sulfonato ($-OSO_2R^4$), en donde R^4 es un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un acetamido ($-NR^5C(=O)R^6$), en donde R^5 y R^6 son un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un amino ($-NR^7_2$), en donde R^7 es un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; o un silazano ($-NR^8SiR^1_3$), en donde cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente cada ocurrencia de R^1 es independientemente un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un alilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático, y R^8 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor.

Agentes de sililación monofuncionales particularmente útiles se seleccionan del grupo que consiste de N-(t-butildimetilsilil)- N-metiltrifluoroacetamida, N-(trimetilsilil)-N-metiltrifluoroacetamida, hexametildisilazano y diviniltetrametildisilazano.

35 La composición de la invención proporciona la reacción de una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxilano, por ejemplo, AS4010 (que es un condensado parcial de metiltrimetoxisilano, sílice coloidal, y dibenzoresorcinol sililado con isopropanol y n-butanol como co-solventes, disponibles de Momentive Performance Materials), con por lo menos un agente de sililación, por ejemplo, hexametildisilazano (HMDZ), que resulta en una resina de de silicona que resulta en una resina de silicona térmicamente curable modificada, que cuando se recubre y cura sobre un sustrato polimérico, por ejemplo, PC o PET, tiene resistencia al agrietamiento mejorada y adhesión cuando se flexiona.

45 De acuerdo con una realización de la invención, la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico, el componente (a), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 85 hasta aproximadamente 99.9 por ciento en peso y el agente de sililación, el componente (b), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor. De acuerdo con otra realización, el componente (a), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 95 hasta aproximadamente 99 por ciento en peso y, el componente (b), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor. De acuerdo con aún otra realización, el componente (a), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 98 hasta aproximadamente 99 por ciento en peso y, el componente (b), está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 2 por ciento en peso de la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor.

La presente invención adicionalmente incluye un proceso para elaborar una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor que comprende:

5 (a) preparar una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxilano, en donde la dispersión posee una relación $T^3:T^2$ desde aproximadamente 0.4 hasta aproximadamente 1.3;

(b) agregar por lo menos un agente de sililación; y, opcionalmente,

(c) enfriar la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico antes de agregar el agente de sililación para proporcionar una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor.

10 Más específicamente la invención proporciona un proceso para elaborar composiciones de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor que comprende:

(a) preparar una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxilano, en donde la dispersión posee una relación $T^3:T^2$ desde aproximadamente 0.4 hasta aproximadamente 1.3;

(b) agregar por lo menos un agente de sililación monofuncional; y, opcionalmente,

15 (c) enfriar la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico antes de agregar el agente de sililación para proporcionar una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor,

en donde el agente de sililación monofuncional se describe por la fórmula general (3):



en donde

20 cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente R^1 es un alquilo de 1 a 4 carbonos, un vinilo ($-CH=CH_2$), un aliilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático; y

25 X es un halógeno (por ejemplo, $-Cl$, $-Br$, $-I$); un alcoxi ($-OR^2$), en donde R^2 es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un hidroxilo ($-OH$); un carboxilato ($-OC(=O)R^3$), en donde R^3 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un sulfonato ($-OSO_2R^4$), en donde R^4 es un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y
 30 opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un acetamido ($-NR^5C(=O)R^6$), en donde R^5 y R^6 son un hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; un amino ($-NR^7_2$), en donde R^7 es un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que
 35 consiste de oxígeno y flúor; o un silazano ($-NR^8SiR^1_3$), en donde cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y preferiblemente cada ocurrencia de R^1 es independientemente un alquilo de 1 a 4 carbono, un vinilo ($-CH=CH_2$), un aliilo ($-CH_2CH=CH_2$), o un grupo aromático, y cada R^8 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que
 40 contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor.

45 El enfriamiento de la dispersión resultante de la etapa (a) es necesario cuando el agente (s) de sililación es altamente reactivo. Por ejemplo, se requiere refrigeración cuando se utiliza HMDZ como el agente de sililación debido a la rápida hidrólisis de HMDZ. En el caso de agentes que son menos sensibles a de sililación, puede que no se requiera refrigeración.

El curado acelerado de las composiciones de revestimiento duro de silicona de la presente invención se puede realizar con diversos catalizadores. Dichos catalizadores adecuados incluyen sales de carboxilato, tales como acetato de sodio, acetato de potasio, y acetato de tetra-n-butilamonio, véase, por ejemplo, Patentes Estadounidenses Nos. 4,863,520 y 4,348.431, y sales de fluoruro tales como fluoruro de tetraetilamonio y fluoruro de

tetrabutylamonio, véase, por ejemplo, EP 0576166A2. Los contenidos de las patentes se incorporan aquí mediante referencia.

5 Promotores de adhesión típicos adecuados para adición a la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor de la invención incluyen polioles acrílicos, ésteres de acrilato, polioles de poliéster, y similares como se describe en las Patentes Estadounidenses Nos.5,503,935; 5,411,807 y 5,349,002, cuyos contenidos se incorporan aquí mediante referencia.

10 Se pueden emplear absorbentes de UV en niveles desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de la composición total. Los absorbentes de UV adecuados son aquellos que co-reaccionan con hidrolizato parcial y son menos propensos a volatilizarse durante el curado por calor. Los absorbentes de UV de ejemplo incluyen 4- [gamma-(trimetoxisilil) propoxi] -2-hidroxibenzofenona, 4- [gamma- (trietoxisilil) propoxi] -2-hidroxibenzofenona, hidroxibenzofenona y benzotriazol así como también triazina, cianoacrilatos y malonatos de bencilideno o sus mezclas. De acuerdo con otra realización de la invención, el absorbente de UV útil en la preparación de la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor es 2- [(trietoxisilil) propil] dibencilresorcinol.

15 Se pueden utilizar otros aditivos tales como estabilizadores de luz de amina impedida estérica, antioxidantes, colorantes, modificadores de flujo y agentes de nivelación o lubricantes de superficie. Pueden estar presentes otros óxidos metálicos coloidales en hasta aproximadamente 10% en peso de la dispersión de solvente acuoso/orgánico con sílice coloidal e incluyen óxidos metálicos tales como, óxido de antimonio, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de zinc y dióxido de titanio.

20 Las composiciones de revestimiento duro de silicona resultantes se pueden aplicar a sustratos poliméricos imprimados o no imprimados para producir materiales compuestos luego del curado de la composición de revestimiento duro de silicona que exhibe resistencia a la intemperie mejorada, flexibilidad y termoformabilidad. Los sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, plásticos (policarbonato, polimetilmetacrilato, poliéster, resinas epoxi, resinas de melamina, resinas de poliuretano, poliimidadas, polieterimidadas, polisulfonas, etc.), metales, madera, papel, vidrio, cerámica, y pizarra. Las composiciones de revestimiento duro de silicona son particularmente adecuadas para su uso sobre sustratos termoplásticos aromáticos, tales como, policarbonato de Lexan (R) de la General Electric Company y tereftalato de polietileno que está disponible de varios fabricantes.

30 La composición de cubierta se puede aplicar sobre el sustrato mediante los métodos bien conocidos tales como pulverización, inmersión, recubrimiento con rodillo y similares. Se puede curar térmicamente a temperaturas que varían específicamente desde aproximadamente 70° C hasta aproximadamente 150° C, más específicamente desde aproximadamente 80° C hasta aproximadamente 140° C y aún más específicamente a aproximadamente 130° C para específicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 minutos y más específicamente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 minutos, o por el uso de la energía infrarroja o de microondas.

35 Los artículos y/o compuestos hechos de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar en aplicaciones, tales como faros de automóviles, paneles de carrocería de automóviles y elementos decorativos, acristalamiento arquitectónico de plástico, películas de protección para instalaciones de vidrio arquitectónicas, automotriz y similares.

Con el fin de que aquellos expertos en la técnica serán capaces de practicar mejor la presente invención, los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no a modo de limitación. Todas las partes son en peso.

40 **Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 0, 1 y 2** se preparan como sigue: Cada ejemplo se prepara con 100 g de solución de AS4010 (un condensado parcial de metiltrietoxisilano, sílice coloidal, y dibenzoresorcinol sililado con isopropanol y n-butanol) que se enfría a menos de 20° C. A las soluciones enfriadas (es decir, AS4010) se agrega 1.0 g del agente de sililación como se presenta de la Tabla 1 (es decir, hexametildisilazano (HMDZ), feniltrietoxisilano (PhSi(OEt)₃), en Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 0, respectivamente, y sin agente de sililación y 1,0 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) Ejemplo Comparativo 1 y 2, respectivamente). Después de mezclar 45 aproximadamente 1 hora los ejemplos se dejan reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días. Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-2 luego se aplican mediante recubrimiento de flujo a película PET de 0.003" de grosor recubierta con una imprimación acrílica (disponible de Madico, Inc., Woburn, MA). Las muestras recubiertas luego se dejan reposar durante aproximadamente 20 minutos a 20° C y 40% de humedad relativa, para evaporar los solventes volátiles, y luego se cura a 90° C durante 2.0 horas.

50 Después de enfriar la resistencia al agrietamiento del Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 0, 1 y 2 se ensayan. 1 tira "x4" de películas de PET recubierta se doblan suavemente en bucles en forma de lágrima, con el lado de cubierta, luego se empuja a través de un hueco de dimensión conocida (hueco de arrastre). El hueco de arrastre disminuye hasta que se observa agrietar el recubrimiento. El hueco de arrastre, espesor de película, y el espesor de recubrimiento luego se utiliza para calcular el porcentaje de deformación a la que el recubrimiento agrietado 55 (también conocida como "deformación crítica"). Los resultados de deformación críticos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1 Formulaciones

	agente de sililación	Carga AS4010	Carga aditiva
Ejemplo Comparativo 1	-	100.0	0.0
Ejemplo 1	HMDZ	100.0	1.0
Ejemplo Comparativo 0	PhSi(OEt) ₃	100.0	1.0
Ejemplo Comparativo 2	TEOS*	100.0	1.0

* TEOS es un silano tetrafuncional que aumenta la densidad de cruzamiento. Se proporciona como un ejemplo para ilustrar el efecto de la densidad de cruzamiento en la flexibilidad y resistencia al agrietamiento.

Tabla 2: Deformación crítica para Agrietar las Formulaciones de revestimiento duro de silicona

	agente de sililación	Deformación crítica	Carga aditiva
Ejemplo Comparativo 1	-	1.9%	0.0
Ejemplo 1	HMDZ	3.3%	1.0
Ejemplo Comparativo 0	PhSi(OEt) ₃	2.3%	1.0
Ejemplo Comparativo 2	TEOS	2.0%	1.0

- 5 Se preparan y aplican los Ejemplos 3-7 y Ejemplos comparativos 3-9 a película PET como se describió anteriormente con solución de revestimiento duro de silicona AS4010 que posee varias relaciones $T^3:T^2$ como se exhibe en la Tabla 3. Las soluciones de cubierta de los Ejemplos 3-7 y Ejemplos comparativos 3-9 también se aplican mediante revestimiento por flujo a paneles de policarbonato de 0.125" de grosor precubiertos con una imprimación acrílica. Las muestras de policarbonato recubiertas luego se dejan reposar durante aproximadamente
- 10 20 minutos a 20° C y 40% de humedad relativa para evaporar los solventes volátiles y se curan a 125° C durante 1 hora. Después de enfriar los paneles, la resistencia a la abrasión de las muestras de recubrimiento se miden utilizando ASTM D1003/D1044 (Abrasión Taber). Los Ejemplos 3-7 recubiertos PET y Ejemplos Comparativos 3-9 se someten a análisis de deformación crítica y los Ejemplos 3-7 recubiertos de PC y Ejemplos comparativos 3-9 se someten a estudios de abrasión Taber. Los resultados se presentan en la Tabla 4.
- 15 Tabla 3: Varias Soluciones de Recubrimiento AS4010 modificadas con HMDZ (se hacen mediciones de relación $T^3:T^2$ antes de adición de HMDZ).

	Tiempo de envejecimiento @ 35 ° C (días)	AS4010 $T^3:T^2$	Carga AS4010 (g)	Carga HMDZ (g)	HMDZ
Ejemplo Comparativo 3	7.5	0.87	-	-	0.0%
Ejemplo 3	8	0.88	3200	32	1.0%
Ejemplo 4	8	0.88	3200	64	2.0%
Ejemplo Comparativo 4	16.5	1.13	-	-	0.0%

ES 2 546 818 T3

	Tiempo de envejecimiento @ 35 ° C (días)	AS4010 T ³ :T ²	Carga AS4010 (g)	Carga HMDZ (g)	HMDZ
Ejemplo Comparativo 5	17	1.14	-	-	0.0%
Ejemplo 5	17	1.14	250	1.25	0.5%
Ejemplo 6	17	1.14	250	2.5	1.0%
Ejemplo 7	17	1.14	250	5	2.0%
Ejemplo Comparativo 6	27	1.33	-	-	0.0%
Ejemplo Comparativo 7	27	1.33	250	1.25	0.5%
Ejemplo Comparativo 8	27	1.33	250	2.5	1.0%
Ejemplo Comparativo 9	27	1.33	250	5	2.0%

Tabla 4: Deformación Crítica para Agrietamiento y Resistencia a la Abrasión Taber de HMDZ- modificado AS4010.

	Tiempo de envejecimiento @ 35° C (días)	AS4010 T ³ :T ²	HMDZ %	Deformación crítica	Taber ΔH 500
Ejemplo Comparativo 3	7.5	0.87	0.0%	2.0%	2.2%
Ejemplo 3	8	0.88	1.0%	2.3%	11.3%
Ejemplo 4	8	0.88	2.0%	3.3%	15.6%
Ejemplo Comparativo 4	16.5	1.13	0.0%	2.4%	5.2%
Ejemplo Comparativo 5	17	1.14	0.0%	2.4%	5.6%
Ejemplo 5	17	1.14	0.5%	3.1%	6.2%
Ejemplo 6	17	1.14	1.0%	3.0%	9.6%
Ejemplo 7	17	1.14	2.0%	3.2%	27.8%
Ejemplo Comparativo 6	27	1.33	0.0%	3.0%	6.1%
Ejemplo Comparativo 7	27	1.33	0.5%	3.2%	8.8%
Ejemplo Comparativo 8	27	1.33	1.0%	3.0%	20.2%
Ejemplo Comparativo 9	27	1.33	2.0%	3.0%	27.2%

Los datos presentados en la Tabla 4 ilustra el efecto del tratamiento con silano de resina de revestimiento duro de deformación crítica para agrietamiento. Los datos demuestran que la adición de HMDZ a las soluciones de resina de revestimiento duro AS4010 aplicadas a la película de PET mejora la deformación crítica mientras que se reduce el período de envejecimiento (por ejemplo, véanse los Ejemplos 3 y 4 y Ejemplo Comparativo 5 y Ejemplo 6).

5 Se prepara el Ejemplo Comparativo 10 como sigue: A un recipiente de reacción de vidrio de 350 mL se carga 164.5 g de metiltrimetoxisilano y 4,0 g de ácido acético y se inicia la agitación de los contenidos del recipiente de reacción. La mezcla se enfría durante 10 minutos a una temperatura de 20° C, después de lo cual se agrega rápidamente 5.4 g de hexametildisilazano (HMDZ) al contenido del recipiente de reacción. Inmediatamente después de la adición de HMDZ se observa una exotermia suave y se eleva la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 25° C. Además, la solución en el reactor se volvió turbia y un sólido cristalino blanco formado en las paredes del
10 recipiente de reacción y la mezcla se volvió turbia. Después de 20 minutos el contenido del recipiente se habían enfriado de nuevo a aproximadamente 20° C y 2.0 g de ácido acético se agrega a la mezcla de reacción. Una mezcla de 101.6 g de sílice coloidal Ludox AS40 y 30.4 g de agua desionizada y luego se agrega al recipiente de reacción durante un período de 15 minutos. Luego de la adición de los primeros pocos gramos de la mezcla de sílice coloidal/agua la turbidez y sólidos cristalinos en el reactor desaparecen (disuelven). Dentro de los 5 minutos siguientes al inicio de la adición de la mezcla de sílice coloidal/agua se observa una exotermia que eleva la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 24 ° C. La mezcla de reacción se enfría de nuevo a 20 ° C dentro de 60 minutos y la mezcla se deja continuar en agitación durante aproximadamente 20 horas. Se aíslan los contenidos del recipiente de reacción para producir 295.0 g (rendimiento 95,8%) del producto de reacción. Se
15 agrega al producto de reacción 86.6g de n-butanol, 86.6 g de iso-propanol, 18.0 g de ácido acético y 48.41 g de un 32% en peso de 2- (trietoxisililpropil) -4,6-dibencilresorcinol en 1-metoxi-2- propanol. La muestra se agita bien y se deja reposar hasta que tiene un $T^3: T^2$ de 0.90. Se prepara un total de 534.6 g de solución de cubierta.

Luego se aplica la solución de cubierta del Ejemplo Comparativo 10 a la película de PET y paneles de policarbonato de la misma manera descrita anteriormente en este documento. Los datos de las pruebas de deformación crítica (es
25 decir, con recubrimiento PET) pruebas de abrasión Taber (es decir, recubierto PC) se muestran en la Tabla 5.

Se prepara el Ejemplo Comparativo 11 como sigue: A un recipiente de reacción de vidrio de 350 ml se carga 164.5 g de metiltrimetoxisilano y 4.0 g de ácido acético y se inicia la agitación de los contenidos del recipiente de reacción. La mezcla se enfría durante 10 minutos a una temperatura de 20° C, después de lo cual se agrega 16.2 g de feniltrietoxisilano rápidamente al contenido del recipiente de reacción. Una mezcla de 101.6 g de sílice coloidal Ludox AS40 y 30.4 g de agua desionizada y luego se agrega al recipiente de reacción durante un período de 15 minutos. Dentro de los 5 minutos siguientes al inicio de la adición de la mezcla de sílice coloidal/agua se observa una exotermia que eleva la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 24° C. La mezcla de reacción se enfría de nuevo a 20° C dentro de 60 minutos y la mezcla se deja continuar en agitación durante aproximadamente 20 horas. Se aíslan los contenidos del recipiente de reacción para producir 298.3 g (rendimiento 94.2%) del producto de reacción. Para el producto de reacción se agrega 88.5 g de n-butanol, 88.5 g de iso-
30 propanol, 18.4 g de ácido acético y 48.3 g de un 32% en peso de 2- (trietoxisililpropil) -4,6-dibencilresorcinol en 1-metoxi-2 propanol. El Ejemplo Comparativo 8 se agita bien y se deja reposar hasta que tiene un $T^3: T^2$ de 0.75. Se prepara un total de 542.0 g de la solución de recubrimiento del Ejemplo Comparativo 11.

La solución de cubierta del Ejemplo Comparativo 11 luego se aplica a paneles de película de PET y paneles de policarbonato de la misma manera descrita aquí anteriormente. Los datos de las pruebas de deformación crítica y las pruebas de abrasión Taber se muestran en la Tabla 5.

Se prepara el Ejemplo Comparativo 12 como sigue: A un recipiente de reacción de vidrio de 350 ml se carga 164.6 g de metiltrimetoxisilano y 4.0 g de ácido acético y se inicia agitación de los contenidos del recipiente de reacción. La mezcla se enfría durante 10 minutos a una temperatura de 20° C. Luego se agrega una mezcla de 101.7 g de sílice coloidal de Ludox AS40 y 30.4 g de agua desionizada al recipiente de reacción durante un período de 15 minutos. Dentro de los 5 minutos siguientes al inicio de la adición de la mezcla de sílice coloidal/agua se observa una exotermia que eleva la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 24° C. La mezcla de reacción se enfría de nuevo a 20° C dentro de 60 minutos y la mezcla se deja continuar en agitación durante aproximadamente 20 horas. Se aíslan los contenidos del recipiente de reacción para producir 293.8 g (rendimiento 97.7%) del producto de reacción. Al producto de reacción se agrega 88.5 g de n-butanol, 88.5 g de iso-propanol, 18.4 g de ácido acético y 48.3 g de un 32% en peso de 2- (trietoxisililpropil) -4,6-dibencilresorcinol en 1-metoxi-2- propanol. El Ejemplo Comparativo 9 se agita bien y se deja reposar hasta que se tiene un T^3/T^2 de 0.93. Se prepara un total de 537.5 g de la solución de revestimiento del Ejemplo Comparativo 12.

La solución de cubierta del Ejemplo Comparativo 12 se aplica entonces a paneles de película de PET y de policarbonato de la misma manera descrita anteriormente aquí. Los datos de las pruebas de tensión crítica y los estudios de abrasión Taber se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Deformación crítica para agrietamiento y resistencia a la abrasión Taber de HMDZ y Cubiertas AS4010 modificadas con feniltrietoxisilano (los silanos se agregan durante la reacción de síntesis de resina inicial).

ES 2 546 818 T3

	Deformación crítica	Taber ΔH 500
Ejemplo Comparativo 10: (HMDZ)	1.7%	8.26%
Ejemplo Comparativo 11: (PhSi)	2.0%	9.76%
Ejemplo Comparativo 12:	1.4%	7.02%
HMDZ y Cubiertas AS4010 modificadas con feniltrietoxisilano (los silanos se agregan durante la reacción de síntesis de resina inicial).		

5 La comparación de los datos de deformación crítica de la Tabla 2, (En donde el agente de sililación se agrega a una solución de resina preelaborada, es decir, AS4010), y en la Tabla 5 (en donde el agente de sililación se agrega a una mezcla de monómeros de silano antes de la adición de la resina preelaborada) ilustra que el momento de la adición del agente de sililación es crítico para la invención. El Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 10 tienen el mismo contenido de HMDZ (1%), sin embargo, la adición de la HMDZ a la solución de resina preformada en el Ejemplo 1 resulta en un rendimiento de flexibilidad significativamente mejorado (deformación crítica 3.3%) en contraste con la adición del HMDZ al monómero de resina antes de la formación de resina (deformación crítica de sólo el 1.7%).

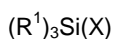
10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor que comprende:

(a) una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxilano dicha dispersión posee una relación $T^3:T^2$ desde 0.4 hasta 1.3; y

5 (b) por lo menos un agente de sililación monofuncional que tiene la fórmula general:



en donde

10 en donde, cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; y,

X es

un halógeno;

15 un alcoxi ($-OR^2$), en donde R^2 es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

un hidroxilo ($-OH$);

un carboxilato ($-OC(=O)R^3$), en donde R^3 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

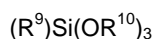
20 un sulfonato ($-OSO_2R^4$), en donde R^4 es un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

un acetamido ($-NR^5C(=O)R^6$), en donde R^5 y R^6 son un hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

25 un amino ($-NR^7_2$), en donde R^7 es un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; o

30 un silazano ($-NR^8SiR^1_3$), en donde cada ocurrencia de R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y R^8 es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor.

2. La composición de la Reivindicación 1 en donde el organoalcoxilano tiene la fórmula general:



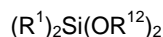
35 en donde,

R^9 es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; y,

cada ocurrencia de R^{10} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un acetilo ($-C(=O)CH_3$).

3. La composición de la Reivindicación 1 en donde el organoalcoxisilano es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiroxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriethoxisilano, metiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano y feniltrimetoxisilano.

5 4. La composición de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente por lo menos un organoalcoxisilano adicional que tiene la fórmula general:



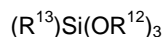
en donde

10 cada ocurrencia de R^{11} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; y,

cada ocurrencia de R^{12} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un acetilo ($-C(=O)CH_3$).

15 5. La composición de la Reivindicación 4 en donde el organoalcoxisilano es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de 3,3,3-trifluoropropilmetildimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildihroxisilano, dietildimetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, dietildietoxisilano, dimetildietoxisilano y metilfenildimetoxisilano.

6. La composición de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente por lo menos un agente de sililación adicional que tiene la fórmula general:



en donde

20 R^{13} es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, con la condición que R^{13} no es el mismo que R^{11} ; y,

cada ocurrencia de R^{12} es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, un hidrógeno, un grupo formilo ($-C(=O)H$), o un grupo acetilo ($-C(O)CH_3$).

25 7. La composición de la Reivindicación 1 en donde el agente de sililación es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de trimetilclorosilano, trietilclorosilano, fenildimetilclorosilano, trimetilacetoxisilano, N-(t-butildimetilsilil)-N-metiltrifluoroacetamida, t-butildimetilsililtrifluorometanosulfonato, n-butildimetil(dimetilamino)silano, hexametildisilazano, diviniltetrametildisilazano, 3,3,3-trifluoropropildimetilmtoxosilano, trimetilmtoxosilano, trimetilhiroxisilano, trietilmtoxosilano, 3,3,3-trifluoropropildimetilacetoxisilano y trietiletoxosilano.

30 8. La composición de la Reivindicación 1 en donde el organoalcoxisilano es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste de metiltrimetoxisilano y metiltrihiroxisilano.

9. La composición de la Reivindicación 1 en donde el agente de sililación es hexametildisilazano.

10. La composición de la Reivindicación 1 en donde la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico tiene una relación $T^3:T^2$ desde 0.8 hasta 1.2, preferiblemente desde 0.85 hasta 1.15.

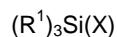
35 11. La composición de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de material de absorción de UV, estabilizadores de luz de amina inhibida, otros óxidos metálicos coloidales, antioxidantes, tinte, modificadores de flujo, agentes de nivelación y lubricantes de superficie.

40 12. La composición de la Reivindicación 1 en donde el componente (a) está presente en una cantidad que varía desde 85 hasta 99,9 por ciento en peso, preferiblemente desde 95 hasta 99 por ciento en peso y más preferiblemente desde 98 hasta 99 por ciento en peso, y el componente (b) está presente en una cantidad que varía desde 0.1 hasta 15 por ciento en peso, preferiblemente desde 1 hasta 5 por ciento en peso y más preferiblemente desde 1 hasta 2 por ciento en peso de la composición total.

45 13. Un proceso para elaborar una composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor que comprende:

a) preparar una dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico que contiene sílice coloidal y un condensado parcial de por lo menos un organoalcoxisilano, en donde la dispersión posee una relación T³:T² desde 0.4 hasta 1.3;

b) agregar por lo menos un agente de sililación monofuncional que tiene la fórmula general:



5 en donde,

cada ocurrencia de R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; y,

X es

10 un halógeno;

un alcoxi (-OR²), en donde R² es un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

un hidroxilo (-OH);

15 un carboxilato (-OC(=O)R³), en donde R³ es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

un sulfonato (-OSO₂R⁴), en donde R⁴ es un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

20 un acetamido (-NR⁵C(=O)R⁶), en donde R⁵ y R⁶ son un hidrógeno o un hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor;

25 un amino (-NR⁷₂), en donde R⁷ es un hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; o

30 un silazano (-NR⁸SiR¹₃), en donde cada ocurrencia de R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor, y R⁸ es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo monovalente que contiene 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente incluye por lo menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de oxígeno y flúor; y, opcionalmente,

c) enfriar la dispersión de silicona de solvente acuoso/orgánico antes de agregar el agente de sililación para proporcionar la composición de revestimiento duro de silicona que se puede curar con calor.

14. La composición de revestimiento duro de silicona curado de la Reivindicación 1.

35 15. Un artículo del cual por lo menos un componente es la composición de revestimiento duro de silicona curado de la Reivindicación 1.