

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 530**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/30 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2015 PCT/US2015/057904**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16069807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2015 E 15795266 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3212696**

54 Título: **Sistema de revestimiento protector para sustrato plástico**

30 Prioridad:

29.10.2014 US 201462072241 P

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**UPRETY, KRISHNA K.;
BIMANAND, ALEXANDER;
LAKDAWALA, KHUSHROO H. y
BUHAY, HARRY**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 706 530 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

Sistema de revestimiento protector para sustrato plástico

5 Antecedentes

Los revestimientos duros transparentes, tales como, por ejemplo, oxycarburo de silicio, pueden tener una apariencia similar al vidrio y una resistencia a la abrasión y una resistencia a la intemperie que pueden ser superiores a la mayoría de sustratos plásticos (o poliméricos). Puede usarse la deposición química de vapor asistida por plasma para depositar el revestimiento duro. Cuando se deposita directamente sobre un sustrato plástico desnudo, la adhesión del revestimiento duro al sustrato y las propiedades ópticas del sustrato revestido pueden estar limitadas. Puede incluirse una capa base entre el sustrato y el revestimiento duro para mejorar la adhesión del revestimiento duro al sustrato y/o para mejorar la óptica del sustrato revestido.

15 Sumario

La presente divulgación se refiere a un sustrato revestido de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

un sustrato;

una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, comprendiendo la primera capa: un polímero seleccionado del grupo que consiste en un acrílico, un epoxi, un poliuretano, un copolímero de los mismos y una mezcla de los mismos y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un absorbente de luz ultravioleta (UV), un estabilizante de UV y una mezcla de los mismos;

una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, comprendiendo la segunda capa: un polímero de polisiloxano, un polímero de poliuretano, un polímero epoxi, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos y teniendo una dureza más alta que aquella de la primera capa; y

una tercera capa sobre al menos una porción de la segunda capa, comprendiendo la tercera capa: una capa a base de silicio, una capa a base de boro, una capa a base de aluminio, una capa a base de circonio, una capa a base de cromo, una capa a base de tántalo, una capa a base de titanio, carbono tipo diamante, carbono tipo diamante dopado con silicio y teniendo una dureza más alta que aquella de la segunda capa.

La primera capa puede incluir el absorbente de UV.

La primera capa puede incluir el estabilizante de UV.

El sustrato revestido puede incluir además un revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y el sustrato.

El revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y el sustrato puede incluir un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.

El sustrato revestido puede incluir un revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y la segunda capa.

El revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y la segunda capa puede incluir un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.

La segunda capa puede incluir un polímero de polisiloxano, un polímero de poliuretano, un polímero epoxi, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos.

La tercera capa puede incluir un revestimiento por deposición química de vapor asistida por plasma.

La tercera capa puede incluir SiO_xC_y , donde x es 0,1 a 1,2 e y es 0,1 a 1,2.

La segunda capa puede tener un espesor de 1 a 5 μm .

La tercera capa puede tener un espesor de 3 a 6 μm .

De acuerdo con la reivindicación 1, un sustrato revestido incluye un sustrato y una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, incluyendo la primera capa un polímero seleccionado del grupo que consiste en un acrílico, un epoxi, un poliuretano, un copolímero de los mismos y una mezcla de los mismos y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un absorbente de UV, un estabilizante de UV y una mezcla de los mismos. El sustrato revestido incluye además; una capa de polisiloxano (por ejemplo, un revestimiento base duro) sobre al menos una porción de la primera capa, teniendo la capa de polisiloxano una dureza más alta que aquella de la primera capa; y una tercera capa sobre al menos una porción de la capa de polisiloxano, teniendo la tercera capa una dureza más alta que aquella

de la capa de polisiloxano e incluyendo la tercera capa SiO_xC_y , siendo x 0,1 a 1,2 y siendo y 0,1 a 1,2.

De acuerdo con la reivindicación 9, un sustrato revestido incluye un sustrato; una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, teniendo la primera capa una dureza de más de 0 a 0,45 gigapascales (GPa); una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, teniendo la segunda capa una dureza de más de 0,45 a 0,75 GPa; y una tercera capa sobre una porción de la segunda capa, teniendo la tercera capa una dureza de más de o igual a 2,0 GPa.

El sustrato revestido puede incluir además un primer revestimiento de silano entre el sustrato y la primera capa y un segundo revestimiento de silano entre la primera capa y la capa de polisiloxano.

De acuerdo con la reivindicación 11, un método para formar un revestimiento sobre un sustrato incluye formar una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, incluyendo la primera capa un polímero seleccionado del grupo que consiste en un acrílico, un epoxi, un poliuretano, un copolímero de los mismos y una mezcla de los mismos y un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un absorbente de UV, un estabilizante de UV y una mezcla de los mismos. El método incluye además formar una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, teniendo la segunda capa una dureza más alta que aquella de la primera capa; y formar una tercera capa por deposición química de vapor asistida por plasma sobre al menos una porción de la segunda capa, teniendo la tercera capa una dureza más alta que aquella de la segunda capa.

La primera capa puede incluir el absorbente de UV.

La primera capa puede incluir el estabilizante de UV.

El método puede incluir además formar un revestimiento promotor de la adhesión sobre al menos una porción del sustrato y la formación de la primera capa puede incluir formar la primera capa sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión.

El revestimiento promotor de la adhesión entre el sustrato y la primera capa puede incluir un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.

El método puede incluir además formar un revestimiento promotor de la adhesión sobre al menos una porción de la primera capa y la formación de la segunda capa puede incluir formar la segunda capa sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión.

El revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y la segunda capa puede incluir un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.

La formación de la tercera capa puede incluir depositar la tercera capa por deposición química de vapor asistida por plasma.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras que acompañan, junto con la memoria descriptiva, ilustran realizaciones de la presente divulgación y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente divulgación.

La Figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 3 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 4 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 5 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 6 es una imagen de micrografía electrónica de barrido (MEB) de un sustrato revestido de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 7 es un gráfico que muestra la resistencia a la abrasión por arena de revestimiento de una realización de la presente divulgación preparada como se describe en el Ejemplo 2 y de un ejemplo comparativo que incluye vidrio.

Descripción detallada

Las realizaciones de la presente divulgación se dirigen generalmente hacia un sustrato revestido que tiene buena resistencia a la intemperie (por ejemplo, resistencia a la luz ultravioleta (UV)) y durabilidad. El sustrato revestido incluye

un sustrato, una primera capa (por ejemplo, una capa blanda o revestimiento de adhesión) sobre al menos una porción del sustrato y una tercera capa (por ejemplo, un revestimiento duro) sobre al menos una porción de la primera capa. La tercera capa tiene una dureza mayor que aquella de la primera capa (por ejemplo, la tercera capa puede ser más dura que la primera capa). La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede usarse como un revestimiento fueraborda protector sobre, por ejemplo, una transparencia de una estructura (por ejemplo, un edificio) o un vehículo, por ejemplo, un vehículo volador o terrestre (por ejemplo, un dosel, un parabrisas o una ventana de aviones), pero la presente divulgación no se limita a los mismos.

El sustrato recubierto incluye además una segunda capa (por ejemplo, un revestimiento de base duro) entre la primera capa y la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro). La segunda capa tiene una dureza más alta que aquella de la primera capa (por ejemplo, la segunda capa puede ser más dura que la primera capa). La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) tiene una dureza relativamente menor, en comparación con la segunda capa, adecuada para acomodar (o reducir) los estreses experimentados por la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) como resultado del movimiento del sustrato y/o la contracción de la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) durante el proceso de curado. Por ejemplo, la dureza de la primera capa puede ser mayor que 0 (o 0,1) a 0,45 gigapascuales (GPa) (por ejemplo, más de 0 a menos de 0,45 GPa), más de o igual a 0,1 a menos de o igual a 0,4 GPa, más de o igual a 0,1 a menos de o igual a 0,35 GPa, más de o igual a 0,1 a menos de o igual a 0,3 GPa, más de o igual a 0,15 a menos de o igual a 0,45 GPa, más de o igual a 0,2 a menos de o igual a 0,45 GPa, más de o igual a 0,25 a menos de o igual a 0,45 GPa, más de o igual a 0,25 a menos de o igual a 0,3 GPa o 0,29 GPa, como se mide usando el método de indentación descrito en el presente documento. La presente divulgación, sin embargo, no se limita a los mismos.

Como un ejemplo, en la realización mostrada en la Figura 1, un sustrato revestido 100 incluye un sustrato 102 y una primera capa 104 (por ejemplo, una capa blanda) sobre al menos una porción del sustrato 102. El sustrato revestido incluye además una segunda capa 106 (por ejemplo, un revestimiento de base duro) sobre al menos una porción de la primera capa 104, siendo la segunda capa 106 más dura que la primera capa 104 y una tercera capa 108 (por ejemplo, un revestimiento duro, tal como un revestimiento duro protector fueraborda) sobre al menos una porción de la segunda capa 106 (por ejemplo, el revestimiento de base duro), siendo la tercera capa 108 más dura que la segunda capa 106. La segunda capa 106 (por ejemplo el revestimiento de base duro) mejora la adhesión de la tercera capa 108 (por ejemplo, el revestimiento duro) de la primera capa 104 (por ejemplo, la capa blanda) y puede formarse antes de la formación de la tercera capa 108 (por ejemplo, el revestimiento duro).

La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede configurarse para tener resistencia a UV adecuada para mejorar la resistencia a la intemperie del sustrato. La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede configurarse también para tener flexibilidad y blandura adecuadas para mejorar la resistencia a la intemperie y la durabilidad (por ejemplo, esperanza de vida) de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro). La primera capa blanda y flexible (por ejemplo, la capa blanda o revestimiento de adhesión) puede absorber al menos parcialmente impactos a la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) y puede reducir el agrietamiento de la tercera capa tras la exposición de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) a impactos y/o fuerzas de flexión. Teniendo la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) entre la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) y el sustrato, se reduce una probabilidad o una cantidad de agrietamiento o degradación de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro), mejorando de esta manera la resistencia a la intemperie y la durabilidad (por ejemplo, la esperanza de vida) del revestimiento duro.

La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) tiene una dureza relativamente más alta, en comparación con la primera capa, adecuada para soportar el crecimiento o la formación de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro). Por ejemplo, la dureza de la segunda capa es mayor de 0,45 GPa (por ejemplo, mayor de 0,45 a menos de o igual a 0,75 GPa), mayor de o igual a 0,45 a menos de o igual a 0,7 GPa, mayor de o igual a 0,45 a menos de o igual a 0,65 GPa, mayor de o igual a 0,45 a menos de o igual a 0,6 GPa, mayor de o igual a 0,5 a menos de o igual a 0,75 GPa, mayor de o igual a 0,55 a menos de o igual a 0,75 GPa, mayor de o igual a 0,6 a menos de o igual a 0,7 GPa, mayor de o igual a 0,55 a menos de o igual a 0,65 GPa o 0,6 GPa, como se mide usando el método de indentación descrito en el presente documento. La presente divulgación, sin embargo, no se limita a los mismos. Si la dureza de la segunda capa es demasiado baja, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede experimentar cuarteamiento o descamación.

El sustrato revestido incluye una pila que incluye un sustrato (por ejemplo, un sustrato de policarbonato), una primera capa (por ejemplo, una capa blanda, tales como una capa acrílica, una capa de poliuretano, una capa epoxi o una combinación de las mismas) sobre el sustrato, una segunda capa (por ejemplo, un revestimiento de base duro, tales como una capa de polisiloxano, una capa acrílica, una capa de poliuretano, una capa epoxi o una combinación de los mismos) sobre la primera capa y una tercera capa (por ejemplo, un revestimiento duro, tal como un revestimiento duro por PECVD) sobre la segunda capa. En algunas realizaciones, la tercera capa tiene una dureza más alta (por ejemplo, es más dura) que la primera capa y la segunda capa. La segunda capa tiene una dureza más alta (por ejemplo, es más dura) que la primera capa. La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) proporciona el sustrato revestido con una capa externa durable resistente a abrasión que tiene buena resistencia a la intemperie y la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) mejora la durabilidad del sustrato revestido. La tercera capa puede tener una dureza mayor de o igual a 2,0 GPa. Por ejemplo, la tercera capa puede tener una dureza de más de o igual a 2,0 a menos de

o igual a 4,5 GPa, mayor de o igual a 2,5 a menos de o igual a 4,5 GPa, mayor de o igual a 2,5 a menos de o igual a 4,0 GPa, mayor de o igual a 2,5 a menos de o igual a 3,5 GPa, mayor de o igual a 2,5 to 3,0 GPa, mayor de o igual a 2,7 to 3,1 GPa o 3 GPa.

5 La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) incluye un polímero que incluye un acrílico, un epoxi, un poliuretano, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos. El acrílico puede incluir cualquier polímero de acrilato (o polímero acrílico) adecuado disponible para revestimientos. Los ejemplos no limitantes del acrílico incluyen poliacrilatos, polimetacrilatos, metacrilatos de polimetilo, policianoacrilatos y similares. El acrílico puede estar formado por cualquier monómero adecuado disponible para revestimientos, tales como monómeros de acrilato. Los ejemplos
10 no limitantes del monómero de acrilato incluyen acrilatos, metacrilatos, metacrilatos de metilo, cianoacrilatos y similares. El epoxi puede incluir cualquier polímero adecuado formado a partir de una resina epoxi (por ejemplo, un poliepóxido) y un co-reactivo incluyendo un grupo funcional reactivo (por ejemplo, aminas, ácidos, anhídridos ácidos, fenoles, alcoholes y tioles). Los ejemplos no limitantes de la resina epoxi incluyen EPON 826, EPON 828, EPON 872, EPON 1001F, EPON 1007F y EPON 1009F (cada uno de los cuales está disponible en Momentive Specialty Chemicals Inc.); ARALDITE 7071, ARALDITE 7074, ARALDITE 7004, ARALDITE GT 6063, ARALDITE GT 6084-2 y ARALDITE GY 281 (cada uno de los cuales está disponible en Huntsman Advanced Materials); y D.E.R. 317, D.E.R. 331, D.E.R. 329, D.E.R. 351 y D.E.R. 750 (cada uno de los cuales está disponible en The Dow Chemical Company). Los ejemplos no limitantes del co-reactivo incluyendo el grupo funcional reactivo incluyen poliaminas (por ejemplo, EPIKURE 3300 y EPIKURE 3387, cada uno de los cuales está disponible en Momentive Specialty Chemicals Inc.; ARADUR 21, ARADUR 42 y ARADUR 1012, cada uno de los cuales está disponible en Huntsman Advanced Materials; y D.E.H. 262, D.E.H. 2300, D.E.H. 3531 y D.E.H. 4042, cada uno de los cuales está disponible en The Dow Chemical Company), poliamidoaminas (por ejemplo, ARADUR 283, ARADUR 115, ARADUR 125, D.E.H. 1911 y D.E.H. 1450, cada uno de los cuales está disponible en The Dow Chemical Company).

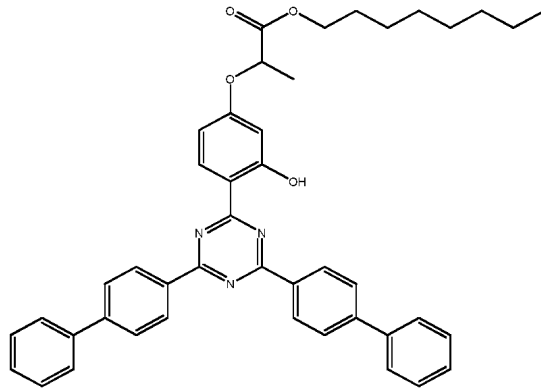
25 La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede incluir cualquier poliuretano adecuado. Por ejemplo, el poliuretano de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede incluir un producto de reacción de un poliol difuncional (por ejemplo, un poliol oligomérico o polimérico que tiene dos grupos hidroxilo) y un isocianato (por ejemplo, un isocianato difuncional que tiene 2 grupos isocianato, o un isocianato multifuncional que tiene 3 o más grupos isocianato). En algunas realizaciones, el isocianato incluye un poliisocianato alifático que tiene 2 o más grupos isocianato. Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados incluyen bis(4-isocianatociclohexil)metano (por ejemplo, DESMODUR® W), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) biuret (por ejemplo, DESMODUR® N-75), trímero HDI funcional alto (por ejemplo, DESMODUR® N-3790), cada uno disponible en Bayer MaterialScience (Leverkusen, Alemania). Los ejemplos no limitantes de polioles poliméricos adecuados incluyen polioles de poliéster, polioles acrílicos, polioles de poliéter, polioles de policarbonato y similares. Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéster adecuados (por ejemplo, polioles de poliéster basados en química de la caprolactona) incluyen CAPA 2085, CAPA 2100, CAPA 2125, CAPA 2200, CAPA 2201 y CAPA 1301, cada uno disponible en Perstop Group, Suecia. Un ejemplo no limitante de un poliol acrílico adecuado incluye PARALOID AU-608, disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Un ejemplo no limitante de un poliol de poliéter adecuado incluye diol de óxido de politetrametileno (por ejemplo, Terathane 1000, disponible en E. I. duPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware). Los ejemplos no
40 limitantes de polioles de policarbonato adecuados incluyen PACAPOL L500 y QUICKSTAR 850K, cada uno disponible en Instrumental Polymer Technologies, Westlake Village, California.

La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede tener un espesor de 1 a 5 µm. Por ejemplo, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede tener un espesor de 2 a 5 µm o, por ejemplo, 3 µm. En algunas realizaciones, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) incluye un revestimiento acrílico que tiene un espesor de 2 a 5 µm sobre un sustrato de policarbonato. Teniendo un espesor dentro de cualquiera de los intervalos anteriores, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede tener una flexibilidad adecuada para proporcionar a la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) y/o el sustrato revestido buena resistencia a la intemperie y durabilidad.

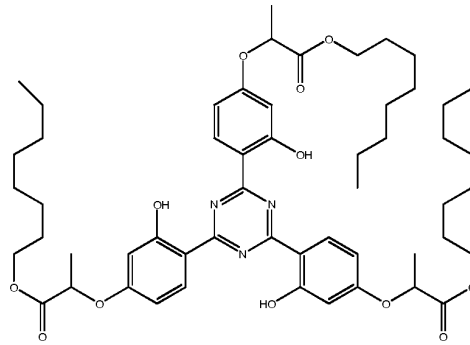
50 La primera capa (por ejemplo, la capa blanda) incluye además un aditivo que incluye un absorbente de UV, un estabilizante de UV o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, la primera capa incluye el absorbente de UV y, opcionalmente, incluye además el estabilizante de UV. El estabilizante de UV y/o el absorbente de UV pueden configurarse para proteger el sustrato revestido de la degradación inducida por la radiación UV. El absorbente de UV se configura para absorber UV y para reducir la degradación del sustrato y/o la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) que de otra manera resultaría de la exposición a UV. Por ejemplo, el absorbente de UV mejora la resistencia del sustrato revestido a la degradación y/o el amarilleamiento. El absorbente de UV puede incluir cualquier absorbente UV disponible para revestimientos. El absorbente de UV puede incluirse en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, el absorbente UV puede incluirse en la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) en una cantidad del 1 % en peso al 8 % en peso, basándose en el peso total de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda). Por ejemplo, el absorbente de UV puede incluirse en una cantidad del 6 % en peso, basándose en el peso total de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda). Incluyendo el absorbente de UV en una cantidad dentro de los intervalos anteriores, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede tener una resistencia a UV adecuada para proporcionar el sustrato revestido con buena resistencia a la intemperie y durabilidad.

65 Los ejemplos de absorbentes de UV se muestran como las Composiciones 1-7 a continuación, pero el absorbente de UV no se limita a los mismos.

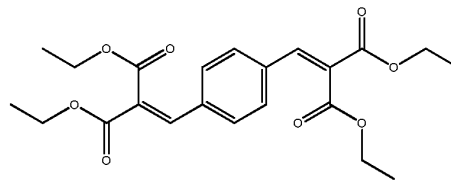
[Composición 1]



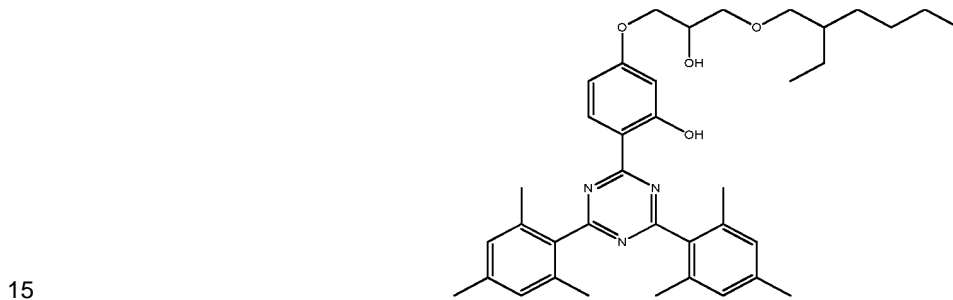
5 [Composición 2]



10 [Composición 3]



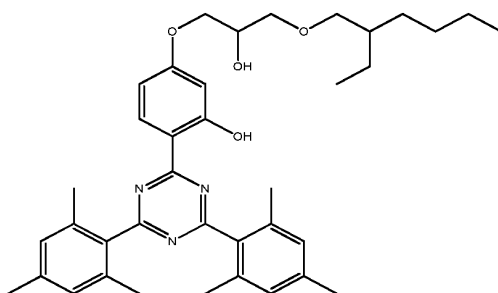
[Composición 4]



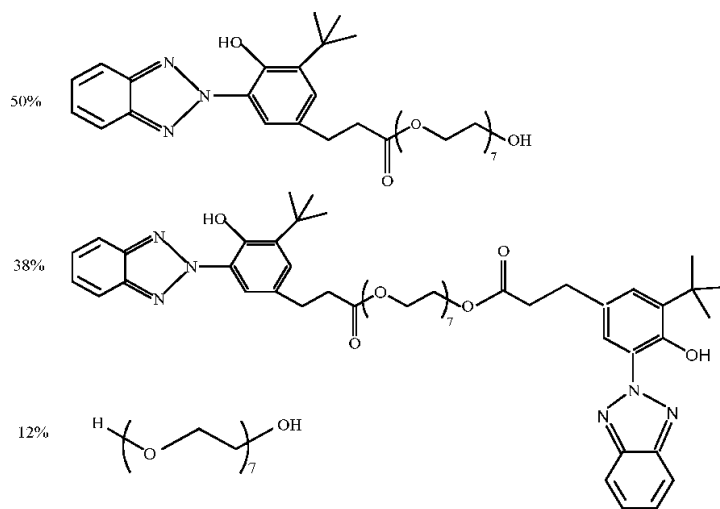
[Composición 5]



[Composición 6]



[Composición 7]



5

TINUVIN 1130

Los ejemplos disponibles en el mercado no limitantes de absorbentes de UV incluyen ácido propanoico, 2-[4-[4,6-bis([1,1'-bifenil]-4-il)-1,3,5-triazin-2-il]-3-hidroxifenoxi]-éster isoocílico (por ejemplo, TINUVIN® 479), ácido β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-t-butilfenil]-propiónico-éster de poli(etilenglicol) 300, bis {ácido β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-tbutilfenil]-propiónico}- éster de poli(etilenglicol) 300 (por ejemplo, TINUVIN® 1130), TINUVIN® 477 y 2-[4-[(2-hidroxi-3-(2'-etil)hexil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina (por ejemplo, TINUVIN® 405) (cada uno disponible en BASF Resins); y éster p-fenilenbis(ácido metilenmalónico)tetraetilico (por ejemplo, HOSTAVIN® B-CAP), 2-etil,2'-etoxi-oxalanilida (por ejemplo, HOSTAVIN® VSU) y ácido propanodioico,2-[(4-metoxifenil)metileno]-,1,3-dimetiléster (por ejemplo, HOSTAVIN® PR-25) (cada uno disponible en Clariant International Ltd.). TINUVIN® es una marca comercial registrada de Ciba Specialty Chemical Corporation. HOSTAVIN® es una marca comercial registrada de Hoechst GMBH Corporation.

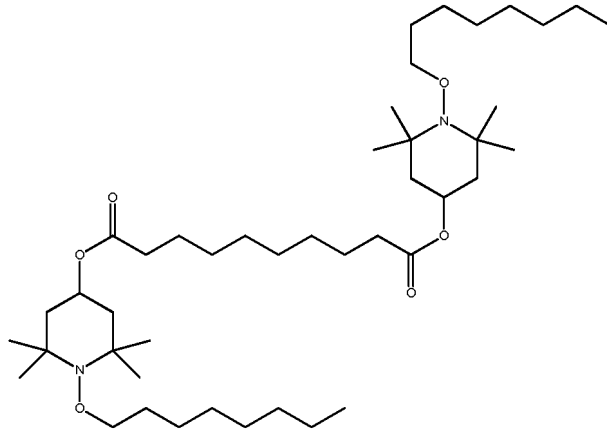
En algunas realizaciones de la presente divulgación, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda), incluye un estabilizante de UV. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) incluye tanto el estabilizante de UV como el absorbente de UV, pero la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) no está limitada a los mismos. El estabilizante de UV puede incluir cualquier estabilizante de UV disponible para los revestimientos, tales como cualquier eliminador de radicales libres. El estabilizante de UV se configura para eliminar radicales libres que se forman como resultado de la exposición a UV y para reducir de esta manera la degradación del sustrato y/o la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) que de otra manera resultarían de la exposición a UV. El estabilizante de UV puede incluirse en la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, el estabilizante de UV puede incluirse en la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) en una cantidad del 1 al 10 % en peso, del 1 al 6 % en peso o del 1 % en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda). Por ejemplo, el estabilizante de UV puede incluirse en una cantidad del 1 al 3 % en peso, basándose en el peso total de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda). Incluyendo el estabilizante UV en una cantidad dentro de cualquiera de los intervalos anteriores, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) puede tener resistencia a UV adecuada para proporcionar al sustrato revestido buena resistencia a la intemperie y durabilidad.

Los ejemplos disponibles en el mercado no limitantes del estabilizante UV incluyen [(4-metoxifenil)-metileno]-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster de ácido propanodioico (por ejemplo, HOSTAVIN® PR-31 disponible en Clariant International Ltd.), Sanduvor 3055 (disponible en Clariant International Ltd.) y estabilizantes de la luz de aminoéter impedido disponibles en el mercado tales como TINUVIN® 123, TINUVIN® 292, TINUVIN® 326, TINUVIN® 328, TINUVIN® 765, TINUVIN® 900, TINUVIN® 900 y TINUVIN® 152 (cada uno disponible en BASF Resins). Los

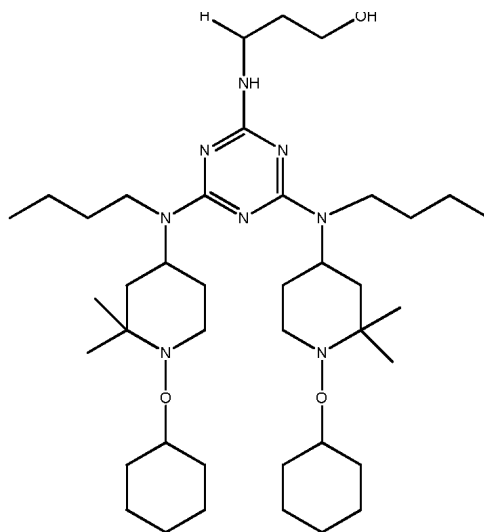
ejemplos de estabilizantes de UV se muestran como las Composiciones 8-17 a continuación, pero el estabilizante de UV no se limita a los mismos.

[Composición 8]

5

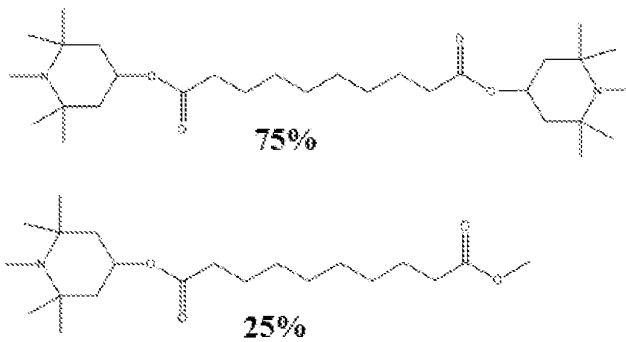


[Composición 9]



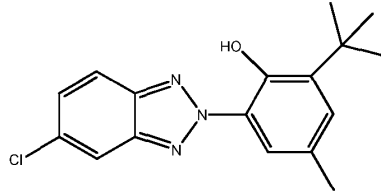
10

[Composición 10]

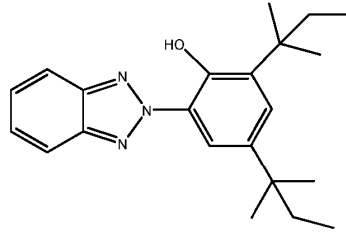


15

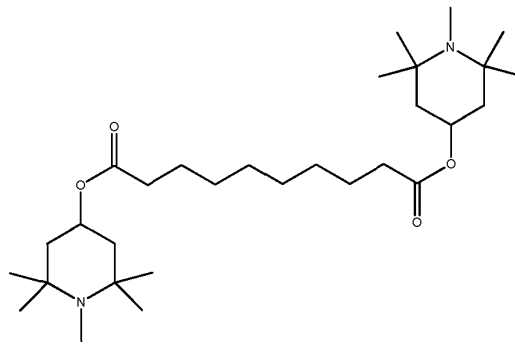
[Composición 11]



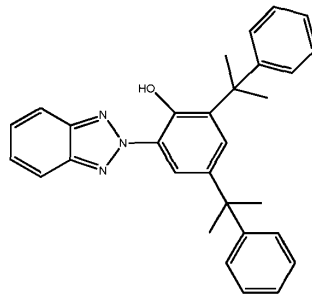
5 [Composición 12]



10 [Composición 13]

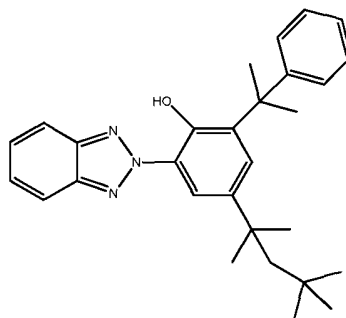


[Composición 14]



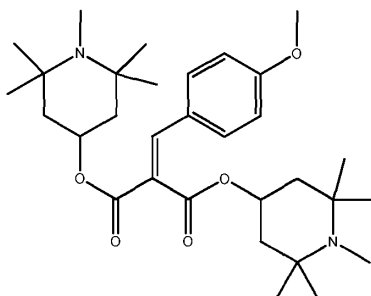
15

[Composición 15]

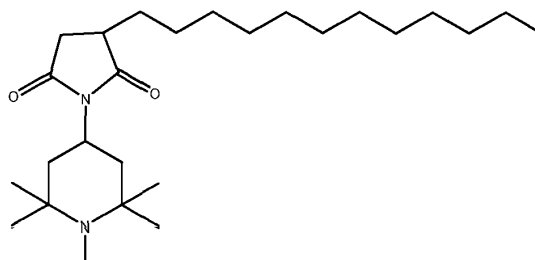


20

[Composición 16]



5 [Composición 17]



La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) incluye una capa a base de silicio, una capa a base de boro, una capa a base de aluminio, una capa a base de circonio, una capa a base de cromo, una capa a base de tántalo, una capa a base de titanio, carbono tipo diamante, carbono tipo diamante dopado con silicio y/o similares. Por ejemplo, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede incluir oxycarburo de silicio (por ejemplo, SiO_xC_y , donde x es 0,1 a 1,2 (o 0,1 a 1,2) e y es 0,1 a 1,2 (o 0,8 a 1,2)), oxycarburo de silicio dopado con hidrógeno, nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4), carburo de boro (por ejemplo, B_4C), alúmina (por ejemplo, Al_2O_3), nitruro de aluminio (por ejemplo, AlN), silicato de aluminio, carburo de silicio (por ejemplo, SiC), sílice condensada, nitruro de boro (por ejemplo, BN), circonia, carburo de cromo (por ejemplo, Cr_3C_2), boruro de cromo (por ejemplo, CrB_2), carburo de tántalo, nitruro de titanio (por ejemplo, TiN), óxido de titanio (por ejemplo, TiO_2), carbono de tipo diamante (DLC) y/o similares. La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede tener un espesor de 1 a 6 μm , 1 a 5 μm , 3 a 6 μm o, por ejemplo, 4 a 5 μm , pero la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) no se limita a los mismos. En algunas realizaciones el oxycarburo de silicio hidrogenado se representa por la fórmula general $\text{Si}_w\text{O}_x\text{C}_y\text{H}_z$, donde w tiene un valor de 10 al 33 en porcentaje atómico (por ejemplo, de 18 a 20 en porcentaje atómico), x tiene un valor de 1 a 66 en porcentaje atómico (por ejemplo, de 18 a 21 en porcentaje atómico), y tiene un valor de 1 a 66 en porcentaje atómico (por ejemplo, de 31 a 38 en porcentaje atómico), z tiene un valor de 0,1 a 60 en porcentaje atómico (por ejemplo, de 25 a 32 en porcentaje atómico) y $w + x + y + z = 100$ en porcentaje atómico.

La deposición de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede llevarse a cabo usando cualquier proceso adecuado disponible en la técnica. Por ejemplo, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede depositarse por un proceso de plasma asistido por iones (por ejemplo, deposición química de vapor asistida por plasma). Antes de la aplicación de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro), la superficie a la que se aplica la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede limpiarse usando cualquier proceso disponible para la preparación de revestimientos.

En algunas realizaciones, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) se forma usando el aparato de deposición química de vapor asistida por plasma y los procesos de General Plasma Inc. (GPi, Tuscon, Arizona), pero la presente divulgación no se limita a los mismos. Por ejemplo, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede formarse usando alto bombardeo de utilización de diana (HITUS) y/o cualquiera de los procesos descritos en *Silicon Nitride ARC Thin Films by New Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Source Technology*, M. A. George, H. Chandra, P. Morse, J. Morris y J. E. Madocks (disponible en www.generalplasma.com); J. Madocks, Applied Process Technologies, Inc., *New Magnetically Enhanced Source for High Rate PECVD*, International Conference on Coatings on Glass, 2002 Proceedings; y J. Madocks, P. Marcus, Applied Process Technologies, Inc., *Production of Atomic Oxygen for Reactive Deposition or Plasma Treatment Processes*, Association of Industrial Metalizers, Coaters and Laminators, Fall Technical Conference 2003, el contenido completo de cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento para referencia.

Por ejemplo, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede depositarse usando un aparato que incluye una fuente iónica que tiene una fuente de haz de plasma dual. La fuente iónica puede incluir una fuente lineal (por ejemplo, una fuente de corriente alterna (AC) lineal y un módulo de PECVD reactivo). La fuente lineal puede incluir una cavidad de descarga y un cátodo magnetron configurado para formar una fuente de electrones uniforme de alta

densidad. Un campo magnético divergente puede confinar electrones que dejan la cavidad de descarga y el campo magnético divergente puede formar una corriente de sala que fluye en la longitud de la fuente. Puede proporcionarse un gas reactivo para formar la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) en una apertura de la cavidad de descarga. El gas reactivo puede incluir cualquier precursor adecuado, tales como cualquier material que contiene silicio (por ejemplo, silano (SiH_4), tetraetil ortosilicato (TEOS), silacilobutanos, alquilsilanos (por ejemplo, trimetilsilano), siloxano, silano y/o silazano), un gas que proporcione oxígeno (por ejemplo, oxígeno), hidrocarburo (por ejemplo, metano, acetileno, ciclohexano y similares), nitrógeno, hidrógeno, amoníaco y similares, o una mezcla de los mismos, pero la presente divulgación no se limita a los mismos. La fuente de potencia disponible en General Plasma Inc. (GPI, Tuscon, Arizona) proporciona un plasma denso que permite altas tasas de deposición, un plasma uniforme (o sustancialmente uniforme) que proporciona buena uniformidad de deposición, baja impedancia y baja descarga de presión que reducen la formación de potencia y alto flujo y bombardeo de iones de baja energía que permiten la deposición de películas densas de alta calidad.

Los ejemplos del material que contiene silicio incluyen, pero no se limitan a, silano, tetrafluorosilano, trifluorometil trifluorosilano, metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano, tetrametilsilano, disilanometano, bis(metilsilano)metano, 1,2-disilanoetano, 1,2-bis(metilsilano)etano, 2,2-disilanopropano, 1,3,5-trisilano-2,4,6-trimetileno, 1,3-dimetilsiloxano, 1,3-bis(silanometileno)disiloxano, bis(1-metildisiloxanil)propano, 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano, 2,4,6,8,10-pentametilciclopentasiloxano, 1,3,5,7-tetrasilano-2,6-dioxi-4,8-dimetileno, tetrapropargilsilano, tetraetilsilano, fenilsilanos, silacilobutano ($\text{H}_2\text{SiC}_3\text{H}_6$) y derivados de los mismos, tales como 1,1-difluorosilacilobutano, 1-metilsilacilobutano, 1,1-dimetilsilacilobutano, 1,1-etilmetilsilacilobutano, 1-butilsilacilobutano, 2,4-dimetilsilacilobutano, 3,3-dietilsilacilobutano y 3,3-etilpropilsilacilobutano, 1,3-disilacilobutano y derivados de los mismos, tales como 1,1,3,3-tetrafluoro-1,3-disilacilobutano, 1-metil-1,3-disilacilobutano, 1,3-dimetil-1,3-disilacilobutano, 1,1-etilmetil-1,3-disilacilobutano y 2,4-etilpropil-1,3-disilacilobutano. Una combinación o una mezcla de dos o más materiales que contienen silicio pueden emplearse para modificar o mejorar propiedades tales como constante dieléctrica, contenido de óxido, hidrofobicidad, estrés de película y características de grabado con plasma. Los gases que proporcionan oxígeno incluyen, pero no se limitan a aire, ozono, oxígeno, óxido nítrico y óxido nítrico. La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede formarse como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. N.º de Publicación 2002/0173172 A1, el contenido completo de la cual se incorpora en el presente documento por referencia.

En algunas realizaciones, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede estar formado por una mezcla de SiH_4 y NH_3 , o una mezcla de oxígeno y hexametildisilazano, hexametildisiloxano, tetrametilciclotetrasiloxano y/u octametilciclotetrasiloxano. Al menos una porción del gas reactivo puede disociarse fuera de la cavidad de descarga. Los fragmentos generados a partir del gas reactivo por el plasma pueden reaccionar para formar la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro). La relación de $\text{NH}_3:\text{SiH}_4$ puede ser 0,5 a 1. Como la cantidad de amoníaco aumenta, la densidad del enlace Si-N en la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede aumentar. Las condiciones de deposición restantes deben ser fácilmente evidentes para aquellos expertos en la materia.

Puede formarse una película de oxycarburo de silicio hidrogenado (H:SiOC) de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) como se desvela en la Pat. de EE.UU. N.º 6.159.871, el contenido completo de la cual se incorpora por referencia. Por ejemplo, el oxycarburo de silicio hidrogenado puede formarse a partir de una mezcla de gas reactivo que incluye un silano que contiene metilo y un gas que proporciona oxígeno, pero la presente divulgación no se limita a los mismos. Los ejemplos no limitantes del silano que contiene metilo incluyen metilsilano (CH_3SiH_3), dimetilsilano ($(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$), trimetilsilano ($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$) y tetrametil silano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede formarse usando cualquier otro proceso adecuado disponible para formar un revestimiento duro. Por ejemplo, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede formarse como se describe en la Pat. de Reemisión de EE.UU. N.º RE37.294, Pat. de EE.UU. N.º 6.504.294, Pat. de EE.UU. N.º 6.086.962, Pat. de EE.UU. N.º 6.077.569, Pat. de EE.UU. N.º 5.973.447, Pat. de EE.UU. N.º 5.846.649, Pat. de EE.UU. N.º 5.679.413, Pat. de EE.UU. N.º 5.618.619, Pat. de EE.UU. N.º 5.508.368, Pat. de EE.UU. N.º 5.888.593, Sol. de Pat. de EE.UU. N.º de Publ. 2008/0280060, Pat. de EE.UU. N.º 8.203.103, Sol. de Pat. de EE.UU. N.º de Publ. 2007/0196633, Pat. de EE.UU. N.º 8.603.592, Pat. de EE.UU. N.º 7.878.054, Pat. de EE.UU. N.º 8.313.812 y Sol. de Pat. de EE.UU. N.º de Publ. 2014/0065395, el contenido completo de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia. Puede usarse cualquier fuente de plasma adecuada. Por ejemplo, puede usarse cualquier fuente de plasma adecuada descrita en el documento EP 1 554 412 B1, el contenido completo del cual se incorpora en el presente documento por referencia. En algunas realizaciones, la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) se forma usando una fuente iónica sin rejilla. Por ejemplo, puede usarse una película de carbono de tipo diamante (DLC) (por ejemplo, una película DLC como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 5.973.447, el contenido completo de la cual se incorpora en el presente documento por referencia y/o una capa DIAMONDSHIELD® disponible en Diamonex, Inc.). La tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) puede formarse usando la fuente iónica sin rejilla y el gas reactivo descrito anteriormente con respecto a la deposición realizada usando la fuente de haz de plasma dual. Las condiciones de deposición restantes deben ser fácilmente evidentes para aquellos expertos en la materia.

La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede configurarse para proporcionar dureza adecuada (o suficiente) (por ejemplo, una dureza de 0,45 (o más de 0,45) a menos de o igual a 0,75 GPa) para soportar la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) y reducir una cantidad o probabilidad de agrietamiento, cuarteamiento y/o descamación de la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro). Por ejemplo, si la dureza de la segunda capa es

demasiado baja (por ejemplo, menos de 0,45 GPa), la tercera capa puede flexionarse demasiado durante la formación dando como resultado el agrietamiento, el cuarteamiento y/o la descamación de la tercera capa. La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) y la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) pueden configurarse para proporcionar una adhesión mejorada entre la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) y la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro), mejorando de esta manera la durabilidad mecánica y ambiental del sustrato revestido. La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede incluir un polímero que incluye cualquier polisiloxano, acrílico, poliuretano, epoxi, adecuados, copolímeros de los mismos o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el polisiloxano puede incluir cualquier polímero de organosilicio adecuado. La segunda capa puede incluir cualquier acrílico, epoxi, poliuretano, copolímero de los mismos o mezclas de los mismos como se describen con respecto a la primera capa, con la condición de que la segunda capa tenga una dureza adecuada como se describe en el presente documento. La segunda capa puede incluir además un absorbente de UV y/o un estabilizante de UV, tales como cualquiera de aquellos descritos con respecto a la primera capa. En algunas realizaciones, la segunda capa está libre o sustancialmente libre del absorbente de UV y/o el estabilizante de UV. Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre del absorbente de UV y/o el estabilizante de UV" significa que el absorbente de UV y/o el estabilizante de UV está presente en la capa a la que se hace referencia, si está, como una impureza incidental. La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede mejorar la durabilidad y la esperanza de vida del sustrato revestido como resultado de los restos inorgánicos presentes en el polisiloxano y la dureza del polisiloxano. La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede formarse a partir de un silano polimérico y/u oligomérico, entre otras especies, pero la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) no está limitada a los mismos. Por ejemplo, una composición de revestimiento para formar el polisiloxano puede prepararse a partir de una mezcla (o combinación) de un silano monomérico (por ejemplo, tetraetoxisilano, metil trimetoxisilano y/o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) y un polímero terminado en silano que se hidrolizan en una mezcla de agua y ácido para formar los silanoles correspondientes. Los silanoles reaccionan después mediante un mecanismo de reacción de condensación para formar agua y enlaces siloxano. La composición de revestimiento líquida formada en esta fase incluye precondensados que se solvatan por disolventes polares tales como isopropanol y butanol incluidos en la composición de revestimiento. Cuando la composición de revestimiento líquida se aplica sobre una superficie y se cura, los silanoles del precondensado reaccionan adicionalmente para formar la capa de polisiloxano (por ejemplo, la segunda capa o revestimiento de base duro).

La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede formarse por cualquier proceso adecuado, tales como revestimiento o pulverización sumergida o de flujo. El proceso para formar la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) debe ser fácilmente evidente para aquellos expertos en la materia. La segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede tener un espesor de 0,5 a 5 μm , pero la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) no se limita a los mismos. Por ejemplo, la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) puede tener un espesor de 2 a 5 μm o 4 μm .

El sustrato puede incluir cualquier sustrato adecuado (por ejemplo, cualquier sustrato transparente). Por ejemplo, el sustrato puede incluir policarbonato, acrílico (por ejemplo, acrílico estirado), OPTICOR (disponible en PPG Industries Inc.) y/o similares. OPTICOR es una marca comercial de PPG Industries Inc. El sustrato puede incluir cualquier poliuretano adecuado expuesto en la Solicitud de Patente de EE.UU. N.º de Publicación 2009/0280329 A1, el contenido completo de la cual se incorpora en el presente documento por referencia. El sustrato puede tener un espesor de 25,4 μm a 25,4 mm (0,001 a 1 pulgadas). Por ejemplo, el sustrato puede tener un espesor de 5,08 mm a 12,7 mm (0,2 a 0,5 pulgadas). El sustrato puede ser sensible a la luz ultravioleta y el absorbente de UV y/o el estabilizante de UV de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda) pueden reducir la degradación por UV del sustrato que ocurriría de otra manera sin la presencia del absorbente de UV y/o el estabilizante de UV de la primera capa (por ejemplo, la capa blanda).

El sustrato revestido puede incluir además un revestimiento promotor de la adhesión. Por ejemplo, en la realización mostrada en la Figura 2, un sustrato revestido 200 incluye un revestimiento promotor de la adhesión 210 entre un sustrato 202 y una primera capa 204 (por ejemplo, una capa blanda). El sustrato revestido 200 incluye además una segunda capa 206 (por ejemplo, un revestimiento de base duro) sobre al menos una porción de la primera capa 204 (por ejemplo, la capa blanda) y una tercera capa 208 (por ejemplo, un revestimiento duro) sobre al menos una porción de la segunda capa 206 (por ejemplo, el revestimiento de base duro). El revestimiento promotor de la adhesión, sin embargo, no se limita a los mismos. Por ejemplo, en la realización mostrada en la Figura 3, un sustrato revestido 300 incluye un revestimiento promotor de la adhesión 312 entre una primera capa 304 (por ejemplo, una capa blanda) y una segunda capa 306 (por ejemplo, un revestimiento de base duro). La primera capa 304 (por ejemplo, la capa blanda) está sobre al menos una porción de un sustrato 302 y una tercera capa 308 (por ejemplo, un revestimiento duro) está sobre al menos una porción de la segunda capa 306 (por ejemplo, el revestimiento de base duro).

Las realizaciones del sustrato revestido pueden incluir un revestimiento promotor de la adhesión entre cualquiera o todas las capas descritas en el presente documento. En algunas realizaciones, por ejemplo, como se muestra en la Figura 4, un sustrato revestido 400 incluye un revestimiento promotor de la adhesión (por ejemplo, un primer revestimiento promotor de la adhesión) 410 sobre al menos una porción de un sustrato 402 y una primera capa 404 (por ejemplo, una capa blanda) sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión 410. Además del revestimiento promotor de la adhesión 410, el sustrato revestido 400 incluye además un revestimiento promotor de la adhesión (por ejemplo, un segundo revestimiento promotor de la adhesión) 412 sobre al menos una porción de

la primera capa 404 (por ejemplo, la capa blanda). El sustrato revestido 400 incluye además una segunda capa 406 (por ejemplo, un revestimiento de base duro) sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión 412 y una tercera capa 408 (por ejemplo, un revestimiento duro) sobre al menos una porción de la segunda capa 406 (por ejemplo, el revestimiento de base duro). El sustrato revestido puede incluir además un revestimiento promotor de la adhesión entre la segunda capa y la tercera capa. En las Figuras 2-5, el sustrato, la primera capa (por ejemplo, la capa blanda), la segunda capa (por ejemplo, el revestimiento de base duro) y la tercera capa (por ejemplo, el revestimiento duro) son las mismas que aquellas descritas anteriormente con respecto a la Figura 1.

El revestimiento promotor de la adhesión puede incluir cualquier silano adecuado (por ejemplo, un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano). Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y/o 3-metacrioxipropiltrimetoxisilano, pero el agente de acoplamiento de silano no se limita a los mismos. El agente de acoplamiento de silano puede incluirse en una solución (o mezcla) en una cantidad del 0,2 % en peso al 5 % en peso, basándose en la cantidad total de la solución (o mezcla). La forma prehidrolizada del agente de acoplamiento de silano puede usarse como una imprimación para la adhesión del promotor y aumentar la energía superficial para una mejor humectación y propiedades de flujo de superficie (que pueden mejorar la cosmética y/o la estética) del revestimiento orgánico que se aplica sobre la superficie imprimada. El revestimiento promotor de la adhesión puede tener un espesor de 5 a 200 nm, 10 a 200 nm o 50 a 200 nm. El revestimiento promotor de la adhesión puede estar formado por cualquier método adecuado disponible en la técnica. Por ejemplo, el revestimiento promotor de la adhesión puede aplicarse por técnicas de revestimiento de limpieza o de flujo. El revestimiento promotor de la adhesión puede curarse térmico o por UV, pero el curado no se requiere. Por ejemplo, el revestimiento promotor de la adhesión puede formarse secando en condiciones ambientales durante un periodo de 15 a 30 minutos sin curado térmico o UV.

De acuerdo con realizaciones de la presente divulgación, el sustrato revestido puede incluir además una cuarta capa entre la segunda capa y la tercera capa. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 5, un sustrato revestido 500 incluye una primera capa 504 sobre al menos una porción de un sustrato 502, una segunda capa 506 sobre al menos una porción de la primera capa, una cuarta capa 509 sobre al menos una porción de la segunda capa y una tercera capa 508 sobre al menos una porción de la cuarta capa, donde la segunda capa tiene una dureza más alta que aquella de la primera capa, la cuarta capa tiene una dureza más alta que aquella de la segunda capa y la tercera capa tiene una dureza más alta que aquella de la cuarta capa. El sustrato revestido puede incluir además un revestimiento promotor de la adhesión entre cualquiera de las capas respectivas. Por ejemplo, el sustrato revestido puede incluir además un revestimiento promotor de la adhesión entre la segunda capa y la cuarta capa y/o entre la cuarta capa y la tercera capa. El revestimiento promotor de la adhesión puede ser el mismo que se describe con respecto a la primera y la segunda capas. La cuarta capa tiene una dureza más alta que la segunda capa, que tiene una dureza más alta que la primera capa. La cuarta capa puede incluir un polímero incluyendo un polisiloxano, un epoxi, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos. El polisiloxano y/o el epoxi de la cuarta capa pueden ser cualquiera de aquellos descritos con respecto a la primera y la segunda capas. La cuarta capa puede incluir un absorbente de UV y/o un estabilizante de UV, tales como cualquiera de aquellos descritos con respecto a la primera capa. En algunas realizaciones, la cuarta capa está libre o sustancialmente libre del absorbente de UV y/o el estabilizante de UV. Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre del absorbente de UV y/o el estabilizante de UV" significa que el absorbente de UV y/o el estabilizante de UV está presente en la capa a la que se hace referencia, si está, como una impureza incidental. La cuarta capa puede tener una dureza de más de o igual a 0,75 a menos de o igual a 1,0 GPa, mayor de o igual a 0,75 a menos de o igual a 0,95 GPa, mayor de o igual a 0,75 a menos de o igual a 0,9 GPa, mayor de o igual a 0,75 a menos de o igual a 0,85 GPa, mayor de o igual a 0,75 a menos de o igual a 0,8 GPa, mayor de o igual a 0,8 a menos de o igual a 1,0 GPa, mayor de o igual a 0,85 a menos de o igual a 1,0 GPa, mayor de o igual a 0,9 a menos de o igual a 1,0 GPa, o mayor de o igual a 0,95 a menos de o igual a 1,0 GPa.

En algunas realizaciones, el sustrato revestido incluye la primera capa incluyendo un acrílico, la segunda capa sobre la primera capa e incluyendo un acrílico y la cuarta capa sobre la segunda capa e incluyendo un polisiloxano. En algunas realizaciones, el sustrato revestido incluye la primera capa incluyendo un acrílico, la segunda capa sobre la primera capa e incluyendo un polisiloxano y la cuarta capa sobre la segunda capa e incluyendo un polisiloxano. En algunas realizaciones, el sustrato revestido incluye la primera capa incluyendo un poliuretano, la segunda capa sobre la primera capa e incluyendo un poliuretano y la cuarta capa sobre la segunda capa e incluyendo un polisiloxano. En algunas realizaciones, el sustrato revestido incluye la primera capa incluyendo un poliuretano, la segunda capa sobre la primera capa e incluyendo un acrílico y la cuarta capa sobre la segunda capa e incluyendo un polisiloxano. En algunas realizaciones, el sustrato revestido incluye la primera capa incluyendo un acrílico, la segunda capa sobre la primera capa e incluyendo un poliuretano y la cuarta capa sobre la segunda capa e incluyendo un polisiloxano. En cada una de las realizaciones anteriores, la segunda capa es más dura que la primera capa y la cuarta capa es más dura que la segunda capa.

Los sustratos revestidos desvelados en el presente documento pueden tener buena flexibilidad y estabilidad térmica y pueden ser adecuados para muchas aplicaciones de transparencia, tales como, por ejemplo, ventanas, parabrisas, doseles y similares de vehículos, o ventanas de estructuras (por ejemplo, edificios). Como se usa en el presente documento, el término "vehículo" se da en su significado más amplio e incluye todos los tipos de vehículos, tales como pero no limitados a aeronaves (por ejemplo, aviones), coches, camiones, autobuses, furgonetas, equipo de servicio pesado, carritos de golf, motocicletas, bicicletas, vagones de ferrocarril y similares. Por ejemplo, el vehículo puede incluir

aeronaves, incluyendo, pero no limitado a, aviones (por ejemplo, aviones de pasajeros comerciales grandes y aviones de carga), helicópteros, cohetes y otras naves espaciales. Como tal, el sustrato revestido puede ser cualquiera de un número de partes o componentes de vehículos, incluyendo, por ejemplo, un parabrisas, una ventana y un dosel de aeronave. La flexibilidad de las realizaciones de los sustratos revestidos desvelados en el presente documento pueden ser muy adecuadas para transparencias grandes curvas que experimentan fuerzas relativamente más grandes (por ejemplo, fuerzas de flexión relativamente más grandes) que las transparencias más pequeñas y/o menos curvadas.

Las realizaciones de la presente divulgación se describen adicionalmente a continuación con referencia a los siguientes ejemplos.

10 **Ejemplo de Preparación 1**

Una primera capa (por ejemplo, una capa blanda) que incluye un poliácrlato se formó sobre un sustrato de policarbonato de 304,8 mm (12 pulgadas) por 304,8 mm (12 pulgadas) teniendo un espesor de 6,35 mm (0,25 pulgadas) revistiendo por flujo una composición de revestimiento (FX-430, producido por PPG Industries, Inc., Pittsburg, Pensilvania) sobre el sustrato de policarbonato. El revestimiento resultante se secó al aire durante 60 minutos en condiciones ambientales (temperatura ambiente y presión ambiente). El revestimiento se curó después a 82,22 °C (180 °F) durante 2 horas.

20 **Ejemplo de Preparación 2**

Una segunda capa (por ejemplo, un revestimiento de base duro) que incluye polisiloxano se formó sobre el sustrato de policarbonato revestido preparado como se describe en el Ejemplo de Preparación 1 abrasionando la primera capa (revestimiento de poliácrlato) con papel de lija de 7000 micromesh para aumentar el área superficial del revestimiento de poliácrlato y mejorar la adhesión de la segunda capa a la primera capa. Se revistió por flujo una composición de revestimiento de silano (FX-419, producido por PPG Industries, Inc., Pittsburg, Pensilvania) sobre la primera capa abrasionada y se secó al aire durante 30 minutos en condiciones ambientales (temperatura ambiente y presión ambiente). El revestimiento se curó después a 82,22 °C (180 °F) durante 2 horas.

30 **Ejemplo 1**

Una tercera capa (por ejemplo, un revestimiento duro) se formó sobre el sustrato de policarbonato revestido como se describe en el Ejemplo de Preparación 2 colocando el sustrato revestido dentro de una cámara de deposición y bombeando la cámara hacia una presión de base (vacío) de 0,0006 Pa (5×10^{-6} Torr). La presión de funcionamiento durante el crecimiento de la tercera capa (durante la deposición) fue 0,13 a 0,93 Pa (1 a 7 mTorr). Para formar una película de oxcarburo de silicio hidrogenado (H:SiOC) como la tercera capa, se hizo fluir un precursor incluyendo tetrametildisiloxano (TMDSO) diluido (o mezclado) con gas argón y gas oxígeno dentro de la cámara usando una velocidad de flujo de argón de 200 a 500 centímetros cúbicos convencionales por minuto (sscm) y una velocidad de flujo de oxígeno de 1000 a 2000 sscm. La deposición se realizó usando un cátodo disponible en General Plasma Inc. (GPi, Tuscon, Arizona) y una velocidad de deposición de 250 nm por minuto. Durante el crecimiento de la tercera capa, el sustrato se movió con respecto al cátodo a una velocidad de 4,064 m (160 pulgadas) por minuto para un total de 20 bucles (es decir, el sustrato revestido se movió de ida y vuelta con respecto al cátodo 20 veces para completar 20 ciclos de movimiento de ida y vuelta del sustrato revestido con respecto al cátodo).

45 **Ejemplo 2**

Se formó un revestimiento de base duro incluyendo polisiloxano sobre un sustrato acrílico de 304,8 mm (12 pulgadas) por 304,8 mm (12 pulgadas) teniendo un espesor de 6,35 mm (0,25 pulgadas) revistiendo por flujo una composición de revestimiento de silano (FX-419, producido por PPG Industries, Inc., Pittsburg, Pensilvania) sobre el sustrato acrílico y se secó al aire durante 30 minutos en condiciones ambientales (temperatura ambiente y presión ambiente). El revestimiento se curó después a 82,22 °C (180 °F) durante 2 horas. El sustrato acrílico revestido se colocó dentro de una cámara de deposición y la cámara se bombeó hacia una presión de base (vacío) de 0,0006 Pa (5×10^{-6} Torr). La presión de funcionamiento durante el crecimiento de un revestimiento duro (durante la deposición) fue 0,13 a 0,93 Pa (1 a 7 mTorr). Para formar una película de oxcarburo de silicio hidrogenado (H:SiOC) como el revestimiento duro, se hizo fluir un precursor incluyendo tetrametildisiloxano (TMDSO) diluido (o mezclado) con gas argón y gas oxígeno dentro de la cámara usando una velocidad de flujo de argón de 200 a 500 centímetros cúbicos convencionales por minuto (sscm) y una velocidad de flujo de oxígeno de 1000 a 2000 sscm. La deposición se realizó usando un cátodo disponible en General Plasma Inc. (GPi, Tuscon, Arizona) y una velocidad de deposición de 250 nm por minuto. Durante el crecimiento de la tercera capa, el sustrato se movió con respecto al cátodo a una velocidad de 4,064 m (160 pulgadas) por minuto para un total de 30 bucles (es decir, el sustrato revestido se movió de ida y vuelta con respecto al cátodo 10-300 veces para completar 10-30 ciclos de movimiento de ida y vuelta del sustrato revestido con respecto al cátodo).

Una imagen de micrografía electrónica de barrido (MEB) del sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2 se muestra en la Figura 6. La composición elemental de la tercera capa (revestimiento duro PECVD) preparada como se describe en el Ejemplo 2 se midió por técnicas de Retrodispersión de rutherfordio y Dispersión

dirigida a hidrógeno. La tercera capa (revestimiento duro PECVD) incluyó oxycarburo de silicio hidrogenado (H:SiOC) y se determinó tener una composición de $H_{0,11}Si_{0,25}O_{0,50}C_{0,14}$.

Dureza de indentación

5 La dureza de cada una de la primera capa preparada como se describe en el Ejemplo de Preparación 1, la segunda capa preparada como es describe en el Ejemplo de Preparación 2, la tercera capa preparada como se describe en el Ejemplo 1, el sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2 y un vidrio (vidrio flotado disponible en GlassWerks LA Inc., Los Ángeles, California) y el módulo de cada una de la primera capa preparada como se describe en el Ejemplo 2, el vidrio y la segunda capa preparada como se describe en el Ejemplo de Preparación 2, se midieron usando un MTS Nanoindentor XP (disponible en MTS Systems Corporation) usando una punta de diamante Berkovich que tiene geometría trigonal. Las mediciones se realizaron usando una profundidad de indentación de 4 μm , una velocidad de tensión de 0,05 s^{-1} , un desplazamiento armónico de 2 nm, una frecuencia de 45 Hz y una relación de Poisson asumida de 0,35. Se usó una profundidad de 0,2 a 0,3 μm para determinar los valores promedio. Los valores de dureza de indentación obtenidos (en GPa) se muestran en la Tabla 1, que también incluye el valor informado para la dureza de DIAMONDSHIELD®. Los valores del módulo obtenidos se muestran en la Tabla 2 en GPa.

Tabla 1.

	Revestimiento	Dureza (GPa)
Ejemplo de Preparación 1	Poliacrilato	0,29
Ejemplo de Preparación 2	Polisiloxano	0,6
Ejemplo 1	Revestimiento duro PECVD	2,7-3,1
Ejemplo 2	Poliacrilato/Polisiloxano/Revestimiento duro PECVD	~ 3
DIAMONDSHIELD®		2-3 (informado en http://www.diamonex.com/products/diamondshield-coatings/)
Vidrio		6,6

20 La resistencia a la abrasión del sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2, el vidrio anteriormente identificado, el acrílico estirado y el revestimiento de polisiloxano preparado como se describe en el Ejemplo de Preparación 2 se determinaron usando ASTM F735-11 (“resistencia a la abrasión usando arena oscilante”). La turbidez de cada cupón desgastado se midió usando un instrumento Haze-Gard Plus. Los resultados de la resistencia a abrasión usando mediciones de arena oscilante para el sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2 con respecto al vidrio anteriormente identificado se muestran en la Figura 7. Para comparación, después de 300 ciclos, el acrílico estirado exhibió un % de turbidez Bayer del 49 % y el polisiloxano del Ejemplo de Preparación 2 exhibió un % de turbidez Bayer del 8,5 %. En la Figura 7, la línea rota indica 300 ciclos.

30 La resistencia a la abrasión del sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2, el vidrio y el revestimiento de polisiloxano preparado como se describe en el Ejemplo de Preparación 2 se determinaron usando ASTM D698-05(2010) (“resistencia a la abrasión con arena que cae”). La turbidez de cada cupón desgastado se midió usando un instrumento Haze-Gard Plus. Los resultados de la resistencia a abrasión de arena que cae se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Módulo (GPa)	Turbidez de abrasión de arena que cae (Δ %) 300 ciclos
Ejemplo 2	14-20	14,4
Vidrio	75	25,3
Ejemplo de Preparación 2	6,0	29,4

35 Un cupón de 2,54 cm (1 pulgada) por 304,8 mm (12 pulgadas) de un sustrato revestido preparado como se describe en el Ejemplo 2 se ensayó en mandril de acuerdo con ASTM D522. El cupón se montó en un accesorio fijo con forma de U (un mandril) que tiene el revestimiento (es decir, el revestimiento duro) hacia arriba (es decir, hacia fuera del accesorio fijo con forma de U). El sustrato revestido se dobló lentamente hasta que el sustrato revestido se ajustó a la forma del accesorio fijo con forma de U o hasta que se observaron grietas en el revestimiento. Si no se observaron grietas en el revestimiento, el sustrato revestido se colocó en otro accesorio fijo con forma de U que tuviera un radio menor que el primer accesorio fijo con forma de U y el proceso se repitió. El proceso se repitió usando accesorios fijos con forma de U que tenían radios progresivamente menores hasta que se observaron grietas en el revestimiento. Los resultados del ensayo en mandril se muestran en la Tabla 3.

ES 2 706 530 T3

Tabla 3

Ensayo en mandril (ASTM D522)		
Muestra	Resistencia a tracción (% de alargamiento)	Compresión (% de alargamiento)
Ejemplo 2	<1,89%	<1,89%

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato revestido que comprende:

- 5 un sustrato;
una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, comprendiendo la primera capa:
- un polímero seleccionado del grupo que consiste en un acrílico, un epoxi, un poliuretano, un copolímero de los mismos y una mezcla de los mismos y
 - 10 - un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un absorbente de luz ultravioleta (UV), un estabilizante de UV y una mezcla de los mismos;

una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, comprendiendo la segunda capa:
15 un polímero de polisiloxano, un polímero de poliuretano, un polímero epoxi, un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos y
teniendo una dureza más alta que aquella de la primera capa; y
una tercera capa sobre al menos una porción de la segunda capa, comprendiendo la tercera capa:
una capa a base de silicio, una capa a base de boro, una capa a base de aluminio, una capa a base de circonio,
20 una capa a base de cromo, una capa a base de tántalo, una capa a base de titanio, carbono tipo diamante y/o carbono tipo diamante dopado con silicio y/o similares y
teniendo una dureza más alta que aquella de la segunda capa,
en donde la dureza se mide usando un MTS Nanoindentor XP (disponible en MTS Systems Corporation) usando una punta de diamante Berkovich que tiene geometría trigonal, las mediciones se realizan usando una profundidad de indentación de 4 μm , una velocidad de tensión de 0,05 s^{-1} , un desplazamiento armónico de 2 nm, una frecuencia de 45 Hz y una relación de Poisson asumida de 0,35, se usa una profundidad de 0,2 a 0,3 μm para determinar los
25 valores promedio.

2. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la primera capa comprende el absorbente de UV.

30 3. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la primera capa comprende el estabilizante de UV.

4. El sustrato revestido de la reivindicación 1, que comprende además un revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y el sustrato y/o un revestimiento promotor de la adhesión entre la primera capa y la segunda capa.

35 5. El sustrato revestido de la reivindicación 4, en el que el revestimiento promotor de la adhesión comprende un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.

6. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende un polímero de polisiloxano.

40 7. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la tercera capa comprende un revestimiento por deposición química de vapor asistida por plasma.

8. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la tercera capa comprende SiO_xC_y , x es 0,1 a 1,2 e y es 0,8 a 1,2.

45 9. Un sustrato revestido que comprende:

- un sustrato;
50 una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, definiéndose la primera capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;
teniendo una dureza de más de 0 a 0,45 gigapascales (GPa);
una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, definiéndose la segunda capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 6 y teniendo una dureza de más de 0,45 a 0,75 GPa; y
una tercera capa sobre al menos una porción de la segunda capa, definiéndose la tercera capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 u 8 y teniendo una dureza de más de o igual a 2,0 GPa,
55 en donde la dureza se mide usando un MTS Nanoindentor XP (disponible en MTS Systems Corporation) usando una punta de diamante Berkovich que tiene geometría trigonal, las mediciones se realizan usando una profundidad de indentación de 4 μm , una velocidad de tensión de 0,05 s^{-1} , un desplazamiento armónico de 2 nm, una frecuencia de 45 Hz y una relación de Poisson asumida de 0,35, se usa una profundidad de 0,2 a 0,3 μm para determinar los
60 valores promedio.

10. El sustrato revestido de la reivindicación 9, que comprende además un primer revestimiento de silano entre el sustrato y la primera capa y un segundo revestimiento de silano entre la primera capa y la segunda capa.

65 11. Un método para formar un revestimiento en un sustrato, comprendiendo el método:

- formar una primera capa sobre al menos una porción del sustrato, definiéndose la primera capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;
formar una segunda capa sobre al menos una porción de la primera capa, definiéndose la segunda capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 6 y
5 teniendo una dureza más alta que aquella de la primera capa; y
formar una tercera capa por deposición química de vapor asistida por plasma sobre al menos una porción de la segunda capa, definiéndose
la tercera capa como en cualquiera de las reivindicaciones 1 u 8 y
10 teniendo una dureza más alta que aquella de la segunda capa,
en donde la dureza se mide usando un MTS Nanoindentor XP (disponible en MTS Systems Corporation) usando una punta de diamante Berkovich que tiene geometría trigonal, las mediciones se realizan usando una profundidad de indentación de 4 μm , una velocidad de tensión de 0,05 s^{-1} , un desplazamiento armónico de 2 nm, una frecuencia de 45 Hz y una relación de Poisson asumida de 0,35, se usa una profundidad de 0,2 a 0,3 μm para determinar los valores promedio.
- 15 12. El método de la reivindicación 11, que comprende además formar un revestimiento promotor de la adhesión sobre al menos una porción del sustrato, en donde la formación de la primera capa comprende formar la primera capa sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión y/o comprende formar un revestimiento promotor de la adhesión sobre al menos una porción de la primera capa, en donde la formación de la segunda capa comprende
20 formar la segunda capa sobre al menos una porción del revestimiento promotor de la adhesión.
13. El método de la reivindicación 12, en el que el revestimiento promotor de la adhesión comprende un polímero de silano y/o un agente de acoplamiento de silano.
- 25 14. El método de la reivindicación 11, en el que la formación de la tercera capa comprende depositar la tercera capa por deposición química de vapor asistida por plasma.

FIG. 1

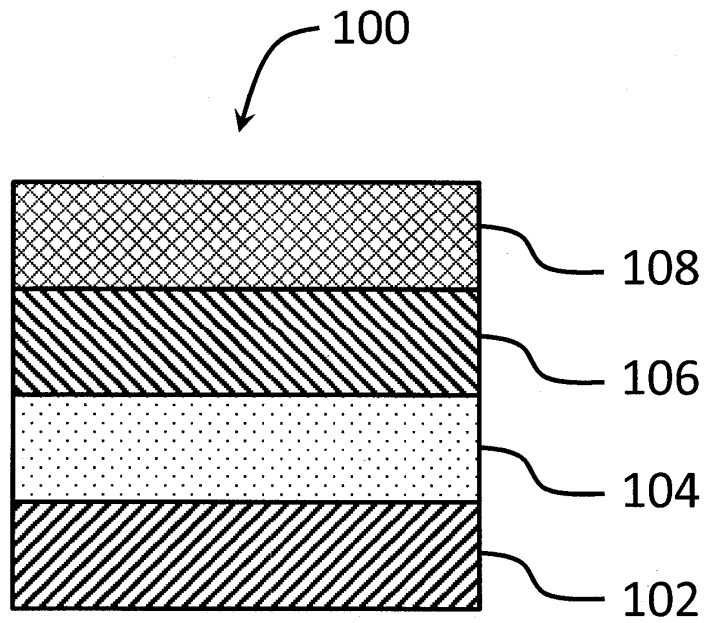


FIG. 2

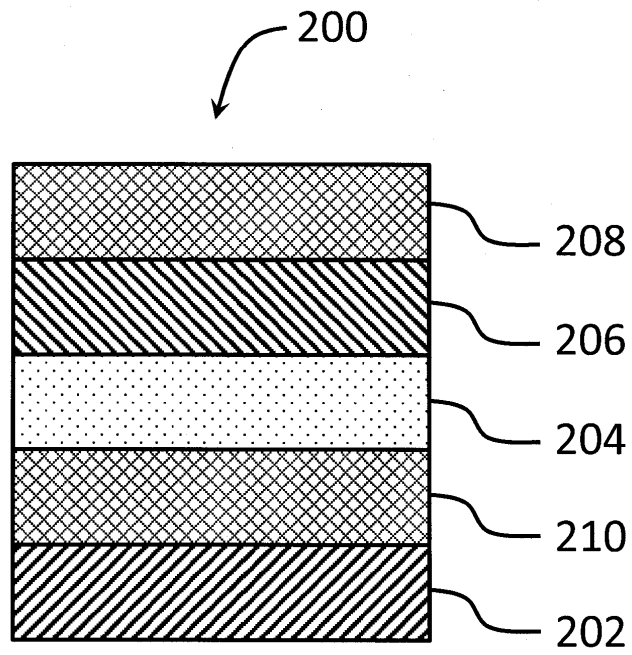


FIG. 3

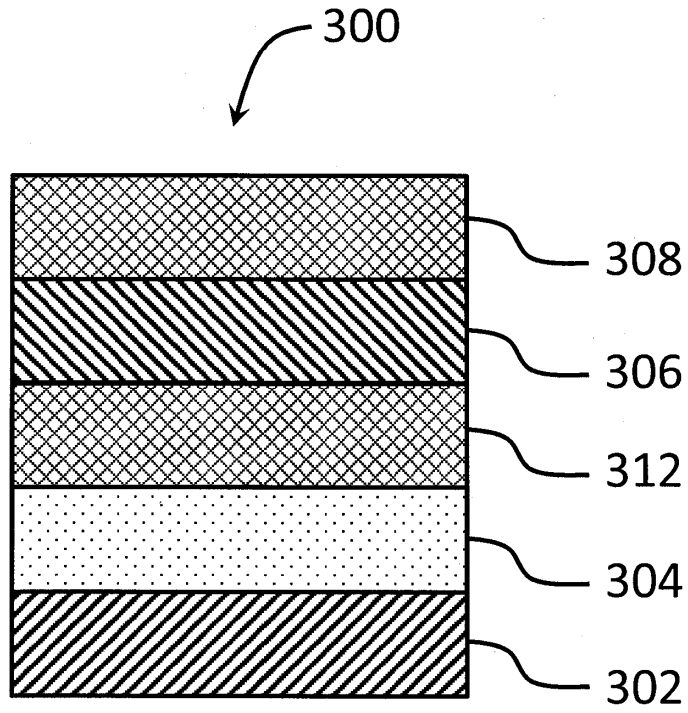


FIG. 4

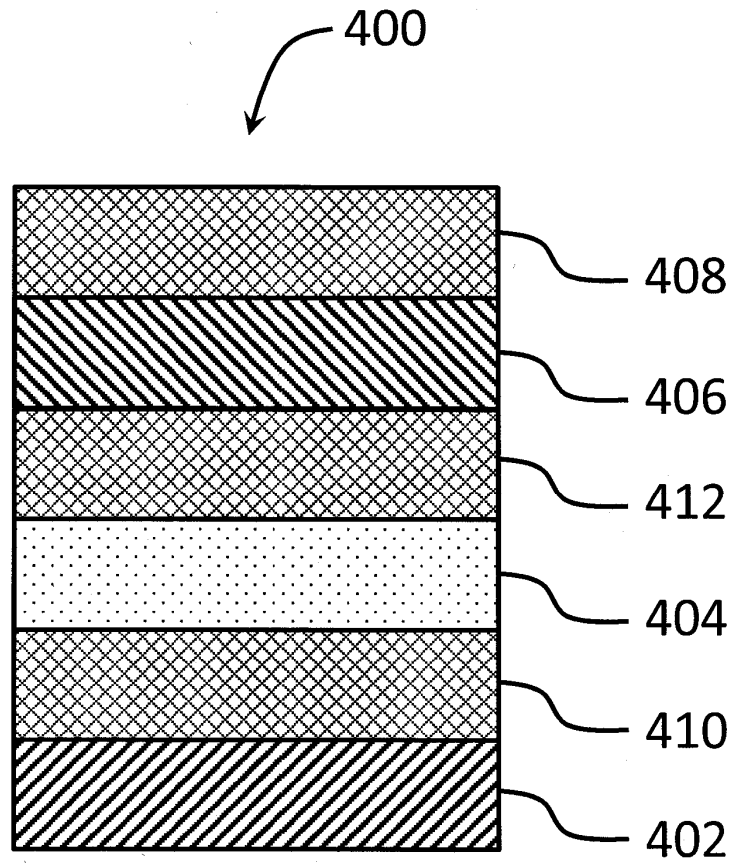


FIG. 5

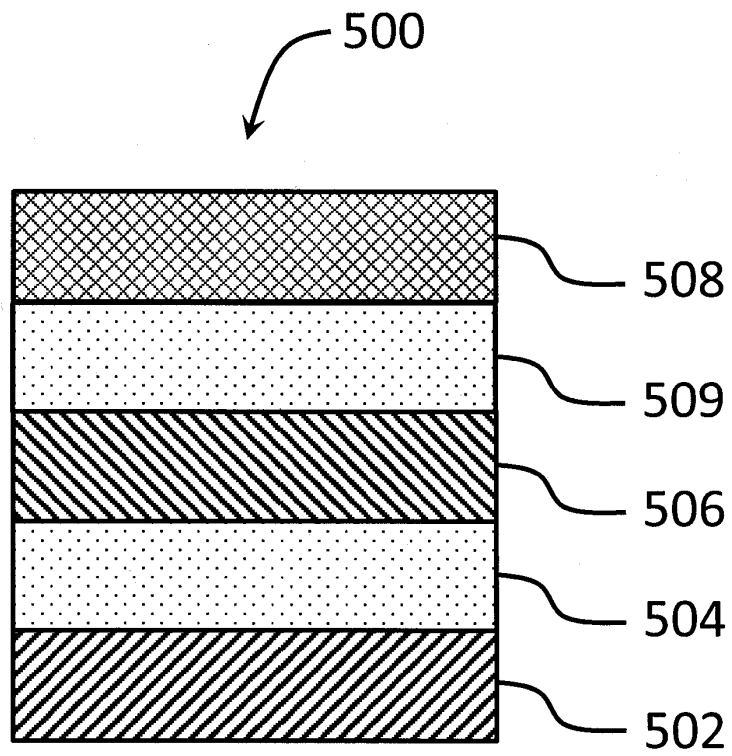


FIG. 6

Revestimiento duro Polisiloxano

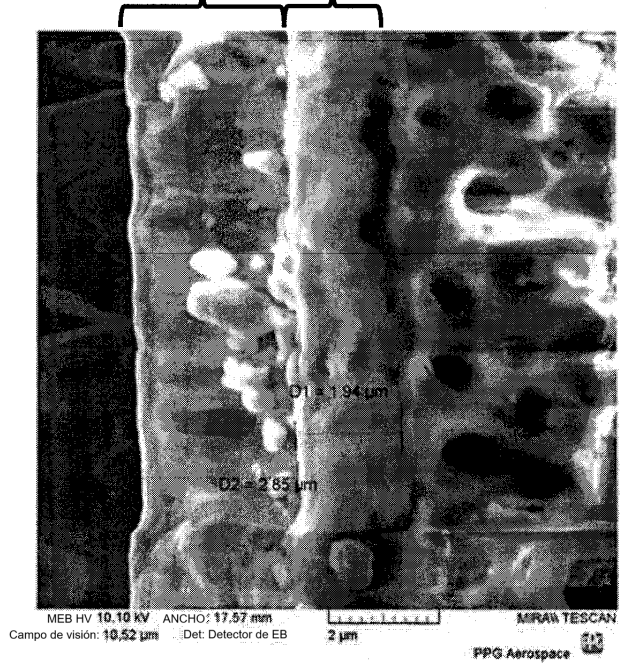
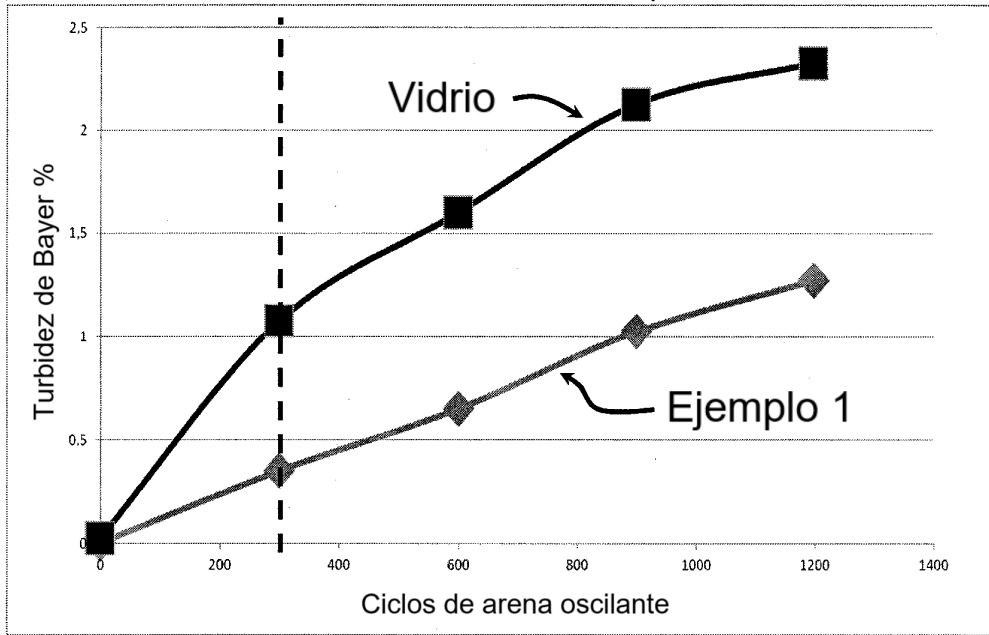


FIG. 7

Resistencia del revestimiento a abrasión de arena



<u>A 300 ciclos</u>	
Acrílico estirado	= 49 %
Polisiloxano	= 8,5 %