

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 007**

51 Int. Cl.:

C08G 77/48 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2007 PCT/US2007/013847**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08013612**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07796047 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2046867**

54 Título: **Resinas de silicona, composición de silicona, y sustratos recubiertos**

30 Prioridad:

27.07.2006 US 833647 P

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

11.10.2019

73 Titular/es:

**DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US**

72 Inventor/es:

ZHU, BIZHONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 007 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

Resinas de silicona, composición de silicona, y sustratos recubiertos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a resinas de silicona y más particularmente a resinas de silicona que contienen unidades de disiloxano. La presente invención también se refiere a una composición de silicona que contiene una resina de silicona, y a un sustrato recubierto que comprende un producto curado o un producto oxidado de una resina de silicona.

Antecedentes de la invención

- 10 Los materiales de silicona preparados a partir de disilanos son conocidos en la técnica. Por ejemplo, el documento de patente de los Estados Unidos N° 736.971 para Chassot divulga un proceso para la producción de una resina de organosilicona que contiene ambas uniones -Si-Si- y -Si-O-Si- en su molécula, que comprende someter a hidrólisis y condensación simultánea un organopolisilano de fórmula $(\text{CH}_3)_m\text{Si}_n\text{X}_p$, donde X representa un radical hidrolizable, n es un número entero mayor de 1, y m, p, y n están relacionados por la ecuación $m+p=2n+2$.

- 15 El documento de patente de los Estados Unidos N° 4.618.666 para Porte divulga resinas de organosilicona que comprenden unidades de disilano recurrentes, cuyas resinas se preparan por un proceso que incluye hidrólisis conjunta y condensación, en un medio de disolvente heterogéneo, de una mezcla de organoclorosilanos y organoclorodisilanos.

- 20 El índice del resumen de la publicación Derwent World Patent Index Abstract del documento de patente alemana N° DE 4.033.157 A para Albrecht et al. divulga la producción de metilalquilo xipoli (disilil)siloxanos, que comprende en un único paso la alcoxilación e hidrólisis del residuo de destilación que contiene disilano (A) de la síntesis de metilclorosilano, o de los disilanos aislados (A'). (A) o (A'), se hacen reaccionar a reflujo con un medio de hidrólisis que consiste en HCl concentrado (que proporciona una cantidad de agua equimolecular para el contenido de Si-Cl en el material de partida) y un alcohol inferior en presencia de un disolvente orgánico inerte no miscible con el medio. La relación en peso de (A) o (A'), a alcohol es de 1:0,5 a 1:4, y la de (A) o (A') a disolvente es de 1:9 a 1:0,2.

- 25 El documento de patente de los Estados Unidos US 4.618.666 divulga resinas de disilano/organosilicona obtenidas por hidrólisis conjunta/condensación de una mezcla que comprende:

de 10 a 70% molar de al menos un diorganoclorosilano que tiene la fórmula R_2SiCl_2 en donde R se selecciona de hidrógeno, metilo o fenilo,

- 30 de 30 a 70% molar de al menos un clorosilano de metilo que comprende al menos 30% molar de tetracloro-1,2-dimetildisilano; y

de 0 a 60% molar de al menos un organotriclorosilano que tiene la fórmula $\text{R}'\text{SiCl}_3$ en la que R' se define como lo fue R anteriormente.

- 35 Aunque las referencias citadas anteriormente revelan materiales de silicona preparados a partir de precursores de disilano, permanece todavía la necesidad de resinas de silicona que sean curables, sustancialmente libres de gel, y muy solubles en disolventes orgánicos.

Compendio de la invención

- 40 La presente invención se dirige a una resina de silicona que tiene la fórmula $[\text{O}_{(3-a)/2}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{O}_{(3-b)/2}]_v(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II), en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; v' tiene un valor de 0,75 a 0,9, w' es de 0 a 0,3; x' es de 0 a 0,3; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$ o en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; $0,7 < v' \leq 1$, w' es de 0 a 0,3; x' es 0; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$.

- 45 La presente invención está también dirigida a una composición de silicona que comprende una resina de silicona seleccionada de las resinas de silicona anteriormente citadas, y un disolvente orgánico.

La presente invención está también dirigida a un sustrato que comprende un sustrato y un recubrimiento sobre el sustrato, en donde el recubrimiento es un producto curado o un producto oxidado de una resina de silicona según la presente invención, y una mezcla que comprende las resinas precedentes.

- 50 Las resinas de silicona de la presente invención son solubles en una variedad de disolventes orgánicos y están sustancialmente libres de gel. Más aún, las resinas de silicona pueden ser curadas para producir recubrimientos que exhiban buena adhesión con una variedad de sustratos.

La composición de silicona de la presente invención puede ser convenientemente formulada como una composición de una parte que tiene buena estabilidad de almacenaje. Más aún, la composición puede aplicarse a un sustrato por métodos convencionales de gran velocidad tal como el recubrimiento por giro, por imprimación, por pulverización, recubrimiento por gravado, y recubrimiento por boquilla ranurada.

- 5 El recubrimiento del sustrato recubierto exhibe muy baja rugosidad de superficie, gran resistencia al agrietado inducido térmicamente, y baja resistencia a la tracción.

El sustrato recubierto de la presente invención es útil en aplicaciones que requieran sustratos que tengan gran estabilidad térmica y resistencia al agrietado. Por ejemplo, el sustrato recubierto puede usarse como un soporte para, o como un componente integral de numerosos aparatos electrónicos, incluyendo aparatos semiconductores, cristales líquidos, diodos emisores de luz, diodos que emiten luz orgánica, aparatos optoelectrónicos, aparatos ópticos, células fotovoltaicas, baterías de película fina, y células solares.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en este documento, el término "unidad de disiloxano" se refiere a una unidad de organosilicio que tiene la fórmula $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$, donde R^1 , a, y b son como se define a continuación.

- 15 Una primera resina de silicona según la presente invención tiene la fórmula:

$[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ II, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; v' tiene un valor de 0,75 a 0,9, w' es de 0 a 0,3; x' es de 0 a 0,3; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$.

20 Los grupos hidrocarbilo representados por R^1 típicamente tienen de 1 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 6 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo acíclicos que contienen al menos 3 átomos de carbono pueden tener una estructura ramificada o no ramificada. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen, pero no están limitados a, alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, y decilo; cicloalquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, y metilciclohexilo; arilo, tales como fenilo y naftilo; alcarilo, tales como toliilo y xililo; aralquilo, tales como bencilo y fenetilo; alqueno, tales como vinilo, alilo, y propenilo; aralqueno, tales como estirilo y cinamilo; y alquino, tales como etinilo y propinilo.

25 Los grupos hidrocarbilo sustituidos representados por R^1 pueden contener uno o más sustituyentes, iguales o diferentes, siempre que el sustituyente no prevenga la formación del producto de alcoholisis, el hidrolizado, o la resina de silicona. Ejemplos de sustituyentes incluyen, pero no están limitados a, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR³, -OCH₂CH₂OR⁴, -CO₂R⁴, -OC(=O)R³, -C(=O)NR⁴₂, en donde R³ es un hidrocarbilo C₁ a C₈ y R⁴ es R³ o -H.

30 Los grupos hidrocarbilo representados por R³ típicamente tienen de 1 a 8 átomos de carbono, alternativamente de 3 a 6 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo acíclicos que contienen al menos 3 átomos de carbono pueden tener una estructura ramificada o no ramificada. Ejemplos de hidrocarbilo incluyen, pero no están limitados a, alquilo lineal y ramificado, tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, y octilo; cicloalquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, y metilciclohexilo; fenilo; alcarilo, tales como toliilo y xililo; aralquilo, tales como bencilo y fenetilo; alqueno, tales como vinilo, alilo, y propenilo; arilalqueno, tales como estirilo; y alquino, tales como etinilo y propinilo.

35 En la fórmula (II) de la primera resina de silicona, las letras v', w', x', y', y z' son fracciones molares. La letra v' tiene un valor desde 0,75 to 0,9, alternativamente desde 0,8 a 0,9; la letra w' tiene un valor desde 0 a 0,3, alternativamente desde 0 a 0,2, alternativamente desde 0 a 0,1; la letra x' tiene un valor desde 0 a 0,3, alternativamente desde 0 a 0,2, alternativamente desde 0 a 0,1; la letra y' tiene un valor desde 0 a 0,3, alternativamente desde 0 a 0,2, alternativamente desde 0 a 0,1; y la letra z' tiene un valor desde 0 a 0,3, alternativamente desde 0 a 0,2, alternativamente desde 0 a 0,1.

La primera resina de silicona típicamente tiene un peso molecular en número promedio de 200 a 500.000, alternativamente de 500 a 150.000, alternativamente de 1.000 a 75.000, alternativamente de 2.000 a 12.000, en donde el peso molecular se determina por cromatografía de permeabilidad de gel usando un detector de índice de refracción y patrones de poliestireno.

40 La primera resina de silicona típicamente contiene desde 1 a 50% (p/p), alternativamente desde 5 a 50% (p/p), alternativamente desde 5 a 35% (p/p), alternativamente desde 10% a 35% (p/p), alternativamente desde 10 a 20% (p/p), de grupos hidroxi unidos al silicio basado en el peso total de la resina, como se determina por ²⁹Si RMN.

Ejemplos de resinas de silicona que tienen la fórmula (II) incluyen, pero no se limitan a, resinas que tienen las siguientes fórmulas:

55 $(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_{0,75}(PhSiO_{3/2})_{0,25}$, $(O_{3/2}SiSiMe_2O_{2/2})_{0,75}(SiO_{4/2})_{0,25}$,
 $(O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_{0,5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0,3}(PhSiO_{3/2})_{0,2}$, $(O_{2/2}EtSiSiMe_2O_{2/2})_{0,8}(MeSiO_{3/2})_{0,05}(SiO_{4/2})_{0,15}$,

$(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0,8}(Me_3SiO_{1/2})_{0,05}(Me_2SiO_{2/2})_{0,1}(SiO_{4/2})_{0,5}$,
 $(O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0,25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0,6}(MeSiO_{3/2})_{0,1}(SiO_{4/2})_{0,05}$, donde Me es metilo, Et es etilo, Ph es fenilo, m tiene un valor tal que la resina tiene un peso molecular en número promedio de 200 a 500.000, y los subíndices numéricos fuera de los paréntesis denotan fracciones molares. Además, en las fórmulas anteriores, la secuencia de las unidades no está especificada.

La primera resina de silicona puede ser preparada por (i) haciendo reaccionar al menos un halodisilano que tiene la fórmula $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ y al menos un halosilano que tiene la fórmula $R^1_bSiZ_{4-b}$ con al menos un alcohol que tiene la fórmula R^2OH en presencia de un disolvente orgánico para producir un producto de alcoholisis, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido, R^2 es alquilo o cicloalquilo, Z es halo, $a = 0, 1, o 2$, $b = 0, 1, 2 o 3$, y la relación molar del halosilano al disilano es de 2,3 a 99; (ii) haciendo reaccionar el producto de alcoholisis con agua a una temperatura de 0 a 40°C para producir un hidrolizado; e (iii) calentando el hidrolizado para producir la resina.

En la etapa (i) del método de preparación de la primera resina de silicona al menos un halodisilano que tiene la fórmula $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ y al menos un halosilano que tiene la fórmula $R^1_bSiZ_{4-b}$ se hacen reaccionar con al menos un alcohol que tiene la fórmula R^2OH en presencia de un disolvente orgánico para producir un producto de alcoholisis, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido, R^2 es alquilo o cicloalquilo, Z es halo, $a = 0, 1, o 2$, $b = 0, 1, 2 o 3$, y la relación molar del halosilano al disilano se selecciona para proporcionar las relaciones molares definidas anteriormente de v' , w' , x' , y' y z' . Como se usa en este documento, el término "producto de alcoholisis" se refiere a un producto formado por el reemplazamiento de los átomos de halógeno unidos al silicio en el halodisilano y el halosilano con el grupo $-OR^2$, en donde R^2 es como se describe y se ejemplifica a continuación.

El halodisilano es al menos un halodisilano que tiene la fórmula $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$, en donde R^1 , a, y b son como se describió y se ejemplificó anteriormente para la primera resina de silicona, y Z es halo. Ejemplos de átomos halo representados por Z incluyen -F, -Cl, -Br, e -I.

Ejemplos de halodisilanos incluyen, pero no están limitados a, disilanos que tienen las fórmulas: $Cl_2MeSiSiMeCl_2$, $Cl_2MeSiSiMe_2Cl$, $Cl_3SiSiMeCl_2$, $Cl_2EtSiSiEtCl_2$, $Cl_2EtSiSiEt_2Cl$, $Cl_3SiSiEtCl_2$, $Cl_3SiSiCl_3$, $Br_2MeSiSiMeBr_2$, $Br_2MeSiSiMe_2Br$, $Br_3SiSiMeBr_2$, $Br_2EtSiSiEtBr_2$, $Br_2EtSiSiEt_2Br$, $Br_3SiSiEtBr_2$, $Br_3SiSiBr_3$, $I_2MeSiSiMeI_2$, $I_2MeSiSiMe_2I$, $I_3SiSiMeI_2$, $I_2EtSiSiEtI_2$, $I_2EtSiSiEt_2I$, $I_3SiSiEtI_2$, e I_3SiSiI_3 , donde Me es metilo y Et es etilo.

El halodisilano puede ser un halodisilano único o una mezcla que comprende dos o más halodisilanos diferentes, cada uno teniendo la fórmula $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$, en donde R^1 , Z, a, y b son como se describió y se ejemplificó anteriormente.

Los métodos de preparación de halodisilanos son bien conocidos en la técnica; muchos de estos compuestos están disponibles comercialmente. Además, el halodisilano puede obtenerse del residuo que tiene un punto de ebullición mayor de 70°C producido en el Proceso Directo para hacer metilclorosilanos, como se describe en el documento de patente internacional WO 03/099828. La destilación fraccionada del residuo del Proceso Directo da una corriente de metilclorodisilanos que contiene una mezcla de clorodisilanos.

El halosilano es al menos un halosilano que tiene la fórmula $R^1_bSiZ_{4-b}$, en donde R^1 , Z, y b son como se describió y se ejemplificó anteriormente.

Ejemplos de halosilanos incluyen, pero no están limitados a, silanos que tienen las fórmulas: $SiCl_4$, $SiBr_4$, $HSiCl_3$, $HSiBr_3$, $MeSiCl_3$, $EtSiCl_3$, $MeSiBr_3$, $EtSiBr_3$, Me_2SiCl_2 , Et_2SiCl_2 , Me_2SiBr_2 , Et_2SiBr_2 , Me_3SiCl , Et_3SiCl , y Me_3SiBr , Et_3SiBr , donde Me es metilo y Et es etilo.

El halosilano puede ser un halosilano único o una mezcla que comprende dos o más halosilanos diferentes, cada uno teniendo la fórmula $R^1_bSiZ_{4-b}$, en donde R^1 , Z, y b son como se describió y se ejemplificó anteriormente. Además, los métodos de preparación de halosilanos son bien conocidos en la técnica; muchos de estos compuestos están disponibles comercialmente.

El alcohol es al menos un alcohol que tiene la fórmula R^2OH , en donde R^2 es alquilo o cicloalquilo. La estructura del alcohol puede ser lineal o ramificada. Además, el grupo hidroxilo en el alcohol puede estar unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

Los grupos alquilo representados por R^2 típicamente tienen de 1 a 8 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 6 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo que contienen al menos tres átomos de carbono pueden tener una estructura ramificada o no ramificada. Ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, y octilo;

Los grupos cicloalquilo representados por R^2 típicamente tienen de 3 a 12 átomos de carbono, alternativamente de 4 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 5 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen,

pero no están limitados a, ciclopentilo, ciclohexilo, y metilciclohexilo.

Ejemplos de alcoholes incluyen, pero no están limitados a, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1,1-dimetil-1-etanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, heptanol, y octanol. El alcohol puede ser un alcohol único o una mezcla que comprende dos o más alcoholes diferentes, cada uno como se describió y se ejemplificó anteriormente.

El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico aprótico o dipolar que no reacciona con el halodisilano, el halosilano, o el producto de primera resina de silicona en las condiciones del presente método, y es miscible con el halodisilano, el halosilano, y la primera resina de silicona. El disolvente orgánico puede ser miscible o inmisible en agua. Como se usa en este documento, el término "inmiscible" significa que la solubilidad del agua en el disolvente es menor de aproximadamente 0,1 g/100 g del disolvente a 25°C. El disolvente orgánico puede también ser el alcohol que tiene la fórmula R^2OH , en donde R^2 es como se describió y ejemplificó anteriormente, que se hace reaccionar con el halodisilano y, opcionalmente, el halosilano.

Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos saturados tales como n-pentano, hexano, n-heptano, isooctano y dodecano; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano y ciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y mesitileno; éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano (THF) y dioxano; cetonas tales como metil isobutil cetona (MIBK); alcanos halogenados tales como tricloroetano; hidrocarburos aromáticos halogenados tales como bromobenceno y clorobenceno; y alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1,1-dimetil-1-etanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, heptanol, y octanol.

El disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico único o una mezcla que comprenda uno o más disolventes orgánicos diferentes, cada uno como se describió y ejemplificó anteriormente.

La reacción del halodisilano y el halosilano con el alcohol para producir el producto de alcoholisis puede llevarse a cabo en un reactor estándar adecuado para poner en contacto, por ejemplo, halosilano con alcohol. Reactores adecuados incluyen reactores de vidrio y reactores de vidrio forrados de teflón. Preferiblemente, el reactor está equipado con un medio de agitación, tal como un agitador.

El halodisilano, halosilano, alcohol, y disolvente orgánico pueden combinarse de cualquier manera. Típicamente, el halodisilano y el halosilano son combinados con el alcohol en presencia del disolvente orgánico mediante la adición del alcohol a la mezcla del halodisilano, halosilano, y disolvente orgánico. La adición reversa, o sea, la adición del silano(s) al alcohol también es posible. El gas de haluro de hidrógeno (por ejemplo HCl) producido como un subproducto de la reacción típicamente se permite que pase desde el recipiente de reacción a una trampa de neutralización de ácido.

La velocidad de adición del alcohol al halodisilano y el halosilano es típicamente de 5 ml/minuto a 50 ml/minuto para un recipiente de reacción de 1000 ml equipado con unos medios eficientes de agitación. Cuando la velocidad de adición es demasiado lenta, el tiempo de reacción se prolonga innecesariamente. Cuando la velocidad de adición es demasiado rápida, la evolución violenta del haluro de hidrógeno gaseoso puede ser peligrosa.

La reacción del halodisilano y el halosilano con el alcohol se lleva a cabo típicamente a temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$). Sin embargo, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas más bajas o a temperaturas más altas. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 10°C a 60°C .

El tiempo de reacción depende de varios factores, incluyendo las estructuras del halodisilano y el halosilano, y de la temperatura. La reacción típicamente se lleva a cabo durante una cantidad de tiempo suficiente para completar la alcoholisis del halodisilano y el halosilano. Como se usa en este documento, el término "para completar la alcoholisis" significa que al menos 85% en moles de los átomos de halógeno unidos al silicio originalmente presentes en el halodisilano y el halosilano combinados son reemplazados con los grupos $-OR^2$. Por ejemplo, el tiempo de reacción es típicamente de 5 a 180 minutos, alternativamente de 10 a 60 minutos, alternativamente de 15 a 25 minutos, a una temperatura de 10°C a 60°C . El tiempo óptimo de reacción puede determinarse por experimentación rutinaria usando métodos establecidos en la sección de ejemplos a continuación.

La concentración del halodisilano en la mezcla de reacción es típicamente de 5 a 80% (p/p), alternativamente de 20 a 70% (p/p), alternativamente de 30 a 60% (p/p), basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La relación molar del halosilano al halodisilano es típicamente de 2,3 a 99, alternativamente de 2,4 a 9, alternativamente de 2,5 a 6, alternativamente de 3 a 5.

La relación molar del alcohol a los átomos de halógeno unidos al silicio en el halodisilano y el halosilano combinados es típicamente de 0,5 a 10, alternativamente de 1 a 5, alternativamente de 1 a 2.

La concentración del disolvente orgánico es típicamente de 0 a 95% (p/p), alternativamente de 5 a 88% (p/p), alternativamente de 30 a 82% (p/p), basado en el peso total de la mezcla de reacción.

En el paso (ii) del método de preparación de la primera resina de silicona, el producto de la alcoholisis se hace reaccionar con agua a una temperatura de 0 a 40°C para producir un hidrolizado.

El producto de la alcoholisis se combina típicamente con agua mediante la adición del producto de la alcoholisis al agua. La adición inversa, es decir, la adición del agua al producto de la alcoholisis también es posible. Sin embargo, la adición inversa puede originar la formación predominante de geles.

La velocidad de la adición del producto de la alcoholisis al agua es típicamente de 2 ml/minuto a 100 ml/minuto para un recipiente de reacción de 1000 ml equipado con medios eficientes de agitación. Cuando la velocidad de adición es demasiado lenta, el tiempo de reacción se prolonga innecesariamente. Cuando la velocidad de adición es demasiado rápida, la mezcla de reacción puede formar un gel.

El paso de reacción (ii) es típicamente llevado a cabo a una temperatura de 0 a 40°C, alternativamente de 0 a 20°C, alternativamente de 0 a 5°C. Cuando la temperatura es menor de 0°C, la velocidad de la reacción es típicamente muy lenta. Cuando la temperatura es mayor de 40°C, la mezcla de reacción puede formar un gel.

El tiempo de reacción depende de varios factores, que incluyen la estructura del producto de alcoholisis y la temperatura. La reacción típicamente se lleva a cabo durante una cantidad de tiempo suficiente para completar la hidrólisis del producto de la alcoholisis. Como se usa en este documento, el término "para completar la hidrólisis" significa que al menos el 85% en moles de los grupos -OR² unidos al silicio originalmente presentes en el producto de alcoholisis sean reemplazados con grupos hidroxilo. Por ejemplo, el tiempo de reacción es típicamente de 0,5 minutos a 5 horas, alternativamente de 1 minuto a 3 horas, alternativamente de 5 minutos a 1 hora a una temperatura de 0 a 40°C. El tiempo óptimo de reacción puede determinarse por experimentación rutinaria usando métodos establecidos en la sección de ejemplos a continuación.

La concentración de agua en la mezcla de reacción es típicamente suficiente para efectuar la hidrólisis del producto de la alcoholisis. Por ejemplo, la concentración de agua es típicamente de 1 mol a 50 moles, alternativamente de 5 moles a 20 moles, alternativamente de 8 moles a 15 moles, por mol de los grupos -OR² unidos a la silicona en el producto de la alcoholisis.

En el paso (iii) del método para preparar la primera resina de silicona, el hidrolizado se calienta para producir la resina de silicona. El hidrolizado se calienta típicamente a una temperatura de 40 a 100°C, alternativamente de 50 a 85°C, alternativamente de 55 a 70°C. El hidrolizado típicamente se calienta durante un periodo de tiempo suficiente para producir una resina de silicona que tiene un peso molecular en número promedio de 200 a 500.000. Por ejemplo, el hidrolizado típicamente se calienta durante un periodo de 1 hora a 2 horas, a una temperatura de 55°C a 70°C.

El método puede además comprender recuperar la primera resina de silicona. Cuando la mezcla del paso (iii) contiene un disolvente orgánico no miscible con el agua, tal como tetrahidrofurano, la resina de silicona puede recuperarse de la mezcla de reacción separando la fase orgánica que contiene la resina de la fase acuosa. La separación se puede llevar a cabo deteniendo la agitación de la mezcla, dejando que la mezcla se separe en dos capas, y eliminando la fase acuosa u orgánica. La fase orgánica normalmente se lava con agua. El agua puede además comprender una sal neutra inorgánica, tal como el cloruro sódico, para minimizar la formación de una emulsión entre el agua y la fase orgánica durante el lavado. La concentración de la sal neutra inorgánica en el agua puede ser hasta la saturación. La fase orgánica puede ser lavada mezclándola con el agua, dejando que la mezcla se separe en dos capas, y eliminando la capa acuosa. La fase orgánica normalmente se lava de 1 a 5 veces con porciones separadas de agua. El volumen de agua por lavado es normalmente de 0,5 a 2 veces el volumen de la fase orgánica. La mezcla se puede llevar a cabo con métodos convencionales, tales como agitando o sacudiendo. La resina de silicona puede usarse sin aislamiento o purificación adicionales o la resina puede separarse de la mayoría del disolvente con métodos convencionales de evaporación.

Cuando la mezcla del paso (iii) contiene un disolvente orgánico miscible en agua (por ejemplo, metanol), la primera resina de silicona puede recuperarse de la mezcla de reacción separando la resina de la solución acuosa. Por ejemplo, la separación puede llevarse a cabo destilando la mezcla a presión atmosférica o subatmosférica. La destilación se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 40 a 60°C, alternativamente de 60 a 80°C, a una presión de 0,5 kPa.

Alternativamente, la primera resina de silicona puede separarse de la solución acuosa extrayendo la mezcla que contiene la resina con un disolvente orgánico no miscible en el agua, tal como la metil isobutil cetona. La primera resina de silicona puede usarse sin aislamiento o purificación adicionales o la resina puede separarse de la mayoría del disolvente con métodos convencionales de evaporación.

Una segunda resina de silicona según la presente invención tiene la fórmula $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), en donde cada R1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; $0,7 < v \leq 1,0$, w' es de 0 a 0,3; x' es 0 a; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$.

En la fórmula (II) de la segunda resina de silicona, R¹, a, y y b son como se definieron y ejemplificaron anteriormente

para la primera resina de silicona. Además, las letras v', w', x', y', y z' son fracciones molares. La letra v' tiene un valor de mayor de 0,7 a 1,0, alternativamente de 0,75 a 0,9, alternativamente de 0,8 a 0,9; la letra w' tiene un valor de 0 a 0,3, alternativamente de 0 a 0,2, alternativamente de 0 a 0,1; la letra x' tiene un valor de 0; la letra y' tiene un valor de 0 a 0,3, alternativamente de 0 a 0,2, alternativamente de 0 a 0,1; la letra z' tiene un valor de 0 a 0,3, alternativamente de 0 a 0,2, alternativamente de 0 a 0,1;

5 La segunda resina de silicona típicamente tiene un peso molecular en número promedio de 200 a 500.000, alternativamente de 500 a 150.000, alternativamente de 1.000 a 75.000, alternativamente de 2.000 a 12.000, en donde el peso molecular se determina por cromatografía de permeabilidad de gel usando un detector de índice de refracción y patrones de poliestireno.

10 La segunda resina de silicona típicamente contiene de 1 a 50% (p/p), alternativamente de 5 a 50% (p/p), alternativamente de 5 a 35% (p/p), alternativamente de 10% a 35% (p/p), alternativamente de 10 a 20% (p/p), de grupos hidroxil unidos al silicio basado en el peso total de la resina, como se determina por ²⁹Si RMN.

Ejemplos de resinas de silicona que tienen la fórmula (II) incluyen, pero no se limitan a, las resinas que tienen las siguientes fórmulas:

15 $(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_{0,5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0,3}(PhSiO_{3/2})_{0,2}, (O_{3/2}SiSiMe_2O_{2/2})_{0,75}(SiO_{4/2})_{0,25},$
 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0,8}(Me_3SiO_{1/2})_{0,05}(Me_2SiO_{2/2})_{0,1}(SiO_{4/2})_{0,5}, (O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0,8}(MeSiO_{3/2})_{0,05}(SiO_{4/2})_{0,15},$
 $(O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0,25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0,6}(MeSiO_{3/2})_{0,1}(SiO_{4/2})_{0,05}, (O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0,75}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0,25},$
 $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0,5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0,5}, (O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0,2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0,8},$
 $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0,6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0,4}, (O_{3/2}SiSiO_{3/2})_m, (O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_m, (O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_m, (O_{3/2}SiSiMe_3)_m,$
 $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_m, (O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_m, (O_{2/2}MeSiSiMe_3)_m, (O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_m, (O_{3/2}SiSiEtO_{2/2})_m,$
 $(O_{3/2}SiSiEt_2O_{1/2})_m, (O_{3/2}SiSiEt_3)_m, (O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_m, (O_{2/2}EtSiSiEt_2O_{1/2})_m, (O_{2/2}EtSiSiEt_3)_m,$ y $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_m,$
 20 donde Me es metilo, Et es etilo, Ph es fenilo, m tienen un valor tal que la resina tiene un peso molecular en número promedio de 200 a 500.000, y los subíndices numéricos fuera del paréntesis denotan fracciones molares. Además, en las fórmulas anteriores, la secuencia de las unidades no está especificada.

25 La segunda resina de silicona puede ser preparada por (i) haciendo reaccionar al menos un halodisilano que tiene la fórmula $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ y, opcionalmente, al menos un halosilano que tiene la fórmula $R^1_bSiZ_{4-b}$ con al menos un alcohol que tiene la fórmula R^2OH en presencia de un disolvente orgánico para producir un producto de alcoholisis, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido, R^2 es alquilo o cicloalquilo, Z es halo, a = 0, 1, o 2, b = 0, 1, 2 o 3, y la relación molar del halosilano al disilano es de 0 a 0,43; (ii) haciendo reaccionar
 30 el producto de alcoholisis con agua a una temperatura de 0 a 40°C para producir un hidrolizado; e (iii) calentando el hidrolizado para producir la resina.

En el método de preparación de la segunda resina de silicona, el halodisilano, halosilano, alcohol, y disolvente orgánico son como se describió y ejemplificó anteriormente en el método de preparación de la primera resina de silicona.

35 Además, el método de preparación de la segunda resina de silicona puede llevarse a cabo en la manera descrita anteriormente para la preparación de la primera resina de silicona, excepto que la relación molar del halosilano al halodisilano es típicamente de 0 a 0,43, alternativamente de 0,1 a 0,3, alternativamente de 0,15 a 0,25. Además, la segunda resina de silicona puede recuperarse de la mezcla de reacción como se describió anteriormente para la primera resina de silicona.

40 Una composición de silicona según la presente invención comprende:

(A) una resina de silicona seleccionada de (i) al menos una resina de silicona que tiene la fórmula $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ II, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; v' tiene un valor de 0,75 a 0,9, w' es de 0 a 0,3; x' es de 0 a 0,3; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$, (ii) $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II), en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; $0,7 < v' \leq 1,0$, w' es de 0 a 0,3; x' es 0 a; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$, e (iii) una mezcla que comprende (i) e (ii), y
 45

(B) un disolvente orgánico.

50 Los componentes (A)(i) y (A)(ii) son la primera resina de silicona y la segunda resina de silicona, respectivamente, descritas y ejemplificadas anteriormente.

El componente (B) de la composición de silicona es al menos un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico prótico, aprótico, o dipolar aprótico que no reaccione con la resina de silicona o cualquiera de los ingredientes opcionales (por ejemplo, un agente de reticulación) y es miscible con la resina de silicona.

55 Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen, pero no están limitados a, alcoholes, tales como el metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-pentanol, y ciclohexanol; hidrocarburos saturados

5 alifáticos tales como n-pentano, hexano, n-heptano, isooctano y dodecano; hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano y ciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno and mesitileno; éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano (THF) y dioxano; cetonas tales como metil isobutil cetona (MIBK); alcanos halogenados tales como tricloroetano; e hidrocarburos halogenados aromáticos tales como bromobenceno y clorobenceno. El disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico único o una mezcla que comprende dos o más disolventes orgánicos diferentes, cada uno como se definió anteriormente.

La concentración del disolvente orgánico es típicamente de 5% a 99,5% en peso, alternativamente de 40 a 95% en peso, alternativamente de 60% a 90% en peso, basado en el peso total de la composición de silicona.

10 La composición de silicona puede comprender ingredientes adicionales, siempre que el ingrediente no evite que la resina de silicona forme un producto curado o un producto oxidado, como se describe a continuación. Ejemplos de ingredientes adicionales incluyen, pero no están limitados a, promotores de la adhesión; tintes; pigmentos; antioxidantes; estabilizadores frente al calor; estabilizadores de la luz UV, retardantes de la combustión, aditivos de control de flujo, agentes de reticulación, y catalizadores de la condensación.

15 La composición de silicona puede comprender además un agente de reticulación, y/o un catalizador de la condensación. El agente de reticulación puede tener la fórmula $R^3_qSiX_{4-q}$, en donde R^3 es un hidrocarbilo C_1 a C_8 , X es un grupo hidrolizable, y q es 0 o 1. Los grupos hidrocarbilo representados por R^3 son como se describieron y ejemplificaron anteriormente.

20 Como se usa en este documento el término "grupo hidrolizable" significa que el grupo unido al silicio reacciona con el agua en ausencia de un catalizador a cualquier temperatura desde temperatura ambiente ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) a $100^\circ C$ en varios minutos, por ejemplo treinta minutos, para formar un grupo silanol (Si-OH). Ejemplos de grupos hidrolizables representados por X incluyen, pero no están limitados a, -Cl, -Br, -OR³, -OCH₂CH₂OR⁴, CH₃C(=O)O-, Et(Me)C=N-O-, CH₃C(=O)N(CH₃)-, y -ONH₂, en donde R³ y R⁴ son como se describieron y ejemplificaron anteriormente.

25 Ejemplos de agentes de reticulación incluyen, pero no están limitados a, alkoxi silanos tales como MeSi(OCH₃)₃, CH₃Si(OCH₂CH₃)₃, CH₃Si(OCH₂CH₂CH₃)₃, CH₃Si[O(CH₂)₃CH₃]₃, CH₃CH₂Si(OCH₂CH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₃)₃, C₆H₅CH₂Si(OCH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₂CH₃)₃, CH₂=CHSi(OCH₃)₃, CH₂=CHCH₂Si(OCH₃)₃, CF₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, CH₃Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, CF₃CH₂CH₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, CH₂=CHSi(OCH₂CH₂OCH₃)₃, CH₂=CHCH₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, C₆H₅Si(OCH₂CH₂OCH₃)₃, Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, y Si(OC₃H₇)₄; organoacetoxisilanos tales como CH₃Si(OCOCH₃)₃, CH₃CH₂Si(OCOCH₃)₃, y CH₂=CHSi(OCOCH₃)₃; organoiminoxisilanos tales como CH₃Si[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₃, Si[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₄, y CH₂=CHSi[O-N=C(CH₃)CH₂CH₃]₃; organoacetamidosisilanos tales como CH₃Si[NHC(=O)CH₃]₃ y C₆H₅Si[NHC(=O)CH₃]₃; amino silanos tales como CH₃Si[NH(s-C₄H₉)]₃ y CH₃Si[NHC₆H₁₁]₃; y organoaminoxisilanos.

30 El agente de reticulación puede ser un silano único o una mezcla de dos o más silanos diferentes, cada uno como se describió anteriormente. Además, los métodos de preparación de silanos tri- y tetra-funcionales son bien conocidos en la técnica; muchos de estos silanos están disponibles comercialmente.

35 Cuando están presentes, la concentración del agente de reticulación en la composición de silicona es suficiente para curar (reticular) la resina de silicona. La cantidad exacta del agente de reticulación depende de la magnitud de curado deseada, que generalmente aumenta a medida que la relación del número de moles de grupos hidrolizables unidos al silicio en el agente de reticulación al número de moles de grupos hidroxilo unidos al silicio en la resina de silicona aumenta. Típicamente, la concentración del agente de reticulación es suficiente para proporcionar de 0,2 a 4 moles de grupos hidrolizables unidos al silicio por mol de grupos hidroxilo unidos al silicio en la resina de silicona. La cantidad óptima del agente de reticulación puede determinarse fácilmente con experimentación rutinaria.

40 Como se dijo anteriormente, la composición de silicona puede además comprender al menos un catalizador de condensación. El catalizador de condensación puede ser cualquier catalizador de condensación que se use típicamente para promover la condensación de grupos hidroxilo unidos al silicio (grupos silanol) para formar enlaces Si-O-Si. Ejemplos de catalizador de condensación incluyen, pero no están limitados a, aminas; y complejos de plomo, estaño, zinc, y hierro con ácidos carboxílicos. En particular, el catalizador de condensación puede seleccionarse entre compuestos del estaño(II) y estaño(IV) tales como el dilaurato de estaño, dioctoato de estaño, y tetrabutyl estaño; y compuestos de titanio tales como el tetrabutóxido de titanio.

45 La concentración del catalizador de condensación es típicamente de 0,1 a 10% (p/p), alternativamente de 0,5 a 5% (p/p), alternativamente de 1 a 3% (p/p), basado en el peso total de la resina de silicona.

50 Cuando la composición de silicona descrita anteriormente contiene un catalizador de condensación, la composición es típicamente una composición en dos partes donde la resina de silicona y el catalizador de condensación están en partes separadas.

Un sustrato recubierto según la presente invención comprende:

55 un sustrato; y

un recubrimiento sobre el sustrato, en donde el recubrimiento es un producto curado o un producto oxidado de una resina de silicona seleccionada de (i) al menos una resina de silicona que tiene la fórmula $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_x(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I), (ii) al menos una resina de silicona que tiene la fórmula $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_x(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_{z'}$ (II), e (iii) una mezcla que comprende (i) e (ii), en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3, $0,01 \leq v < 0,3$, w es de 0 a 0,8, x es de 0 a 0,99, y es de 0 a 0,99, z es de 0 a 0,99, $v+w+x+y+z = 1$, $0,7 < v' \leq 1,0$, w' es de 0 a 0,3, x' es de 0 a 0,3, y' es de 0 a 0,3, z' es de 0 a 0,3, y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$.

El sustrato puede ser cualquier material rígido o flexible que tenga un contorno plano, complejo, o irregular. El sustrato puede ser transparente o no transparente a la luz en la región visible (~400 a ~700 nm) del espectro electromagnético. Además, el sustrato puede ser un conductor eléctrico, semiconductor o no conductor. Ejemplos de sustrato incluyen, pero no se limitan a, semiconductores tales como el silicio, silicio que tiene una capa de superficie de dióxido de silicio, carburo de silicio, fosfuro de indio y arsenuro de galio; cuarzo; cuarzo fundido; óxido de aluminio; cerámicas; vidrio; láminas de metal; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno (PET), y naftalato de polietileno; polímeros de fluorocarbono tales como politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilo; poliamidas tales como el nilón; poliimidas; poliésteres tales como poli(metil metacrilato); resinas epoxi; poliéteres; policarbonatos; polisulfonas; y sulfonas de poliéter.

El recubrimiento del sustrato recubierto típicamente tiene un espesor de 0,010 μ m a 20 μ m, alternativamente de 0,050 μ m a 10 μ m, alternativamente de 0,100 μ m a 5 μ m. El recubrimiento nivela las superficies irregulares de varios sustratos y tiene excelente resistencia al agrietado térmico así como propiedades dieléctricas y de adhesión.

El sustrato recubierto, en donde el recubrimiento es un producto curado de una resina de silicona puede prepararse mediante la aplicación de la resina de silicona o la composición de silicona, cada una como se describió anteriormente, sobre un sustrato para formar una película y curar la resina de silicona de la película. La resina de silicona o la composición de silicona puede aplicarse al sustrato usando medios convencionales tales como el recubrimiento por giro, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento de flujo, serigrafía y recubrimiento de rodillo. Cuando está presente, el disolvente se deja típicamente evaporar desde el sustrato recubierto antes de que se caliente la película. Cualquier medio adecuado para la evaporación puede usarse tal como el secado al aire, aplicación de vacío o calentamiento (hasta 50° C).

La resina de silicona puede curarse (o sea entrecruzarse) mediante la calefacción de la película. Por ejemplo, la resina de silicona se cura típicamente mediante calefacción de la película a una temperatura de 50 a 260°C, alternativamente desde 50 a 250°C, alternativamente desde 100 a 200°C. Cuando la composición de silicona comprende un catalizador de condensación, la resina de silicona puede típicamente ser curada a una temperatura más baja, por ejemplo desde temperatura ambiente (~23 \pm 2°C) a 200°C. El tiempo de calefacción, el cual depende de la estructura de la resina de silicona, es típicamente de 1 a 50 horas, alternativamente de 1 a 10 horas, alternativamente de 1 a 5 horas. La película puede calentarse usando métodos de convención tales como un horno de tubo de cuarzo, un horno de convención, o energía de microondas o energía radiante.

El sustrato recubierto, en donde el recubrimiento es un producto de resina de silicona oxidado, puede prepararse mediante la aplicación de una resina de silicona o una composición de silicona, cada una como se describió anteriormente, sobre un sustrato para formar una película y oxidando la resina de silicona de la película.

La resina de silicona o la composición de silicona pueden aplicarse sobre el sustrato como se describió anteriormente. La resina de silicona puede oxidarse por calentamiento de la película, o exponiendo la película a la radiación UV. Por ejemplo, la resina de silicona puede oxidarse por calefacción de la película en el aire a una temperatura de 300 a 600°C. La película típicamente se calienta por periodos de tiempo tales que la masa de recubrimiento oxidado es de 1 a 3% (p/p) mayor que la masa del recubrimiento preparada por curado de la resina de silicona de la película. Por ejemplo, típicamente la película se calienta por un periodo de 0,01 a 1 hora, alternativamente de 0,01 a 0,2 horas. Alternativamente, la resina de silicona puede oxidarse por curado de la resina de silicona de la película, como se describió anteriormente, y después calentando la resina de silicona curada a una temperatura de 300 a 600°C.

Las resinas de silicona de la presente invención son solubles en una variedad de disolventes orgánicos. Por ejemplo, la solubilidad de las resinas de silicona en un disolvente orgánico, que depende de la estructura, peso molecular, y contenido de grupos hidroxil unidos al silicio, es típicamente de al menos 2 g/ml, alternativamente al menos 1 g/ml, a temperatura ambiente (~23 \pm 2°C). En particular, la solubilidad de las resinas de silicona en metil isobutil cetona es típicamente de 0,1 a 2 g/ml, alternativamente de 0,2 a 1 g/ml, a temperatura ambiente (~23 \pm 2°C).

Las resinas de silicona están sustancialmente libres de gel como se determina por espectrometría de luz visible. Por ejemplo, una solución que contiene 16% (p/p) de la primera o segunda resina de silicona en un disolvente orgánico típicamente tiene un porcentaje de transmisión de al menos 60%, alternativamente de al menos 80%, alternativamente al menos 90%, para la luz en la región visible (de ~400 a ~700 nm) del espectro electromagnético, como se mide usando una célula que tiene una longitud del camino de 2,54 cm.

La composición de silicona de la presente invención puede ser convenientemente formulada como una composición

de una parte que tiene buena estabilidad de almacenaje. Además, la composición puede aplicarse a un sustrato por métodos convencionales de alta velocidad tales como el recubrimiento por giro, imprimación, y pulverización.

El recubrimiento del sustrato recubierto exhibe muy baja rugosidad de superficie, gran resistencia al agrietado inducido térmicamente, y baja resistencia a la tracción.

- 5 El sustrato recubierto de la presente invención es útil en aplicaciones que requieren sustratos que tengan gran estabilidad térmica y resistencia al agrietado. Por ejemplo, el sustrato recubierto puede usarse como un soporte para, o como un componente integral de numerosos aparatos electrónicos, incluyendo aparatos semiconductores, cristales líquidos, diodos emisores de luz, diodos que emiten luz orgánica, aparatos optoelectrónicos, aparatos ópticos, células fotovoltaicas, baterías de película fina, y células solares.

10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar mejor la resina de silicona, la composición de silicona, y el sustrato recubierto de la presente invención, pero no deben considerarse como limitativos de la invención, que se especifica en las reivindicaciones adjuntas. A menos que de otra manera se especifique, todas las partes y porcentajes reportados en los ejemplos son en peso. Los métodos y materiales siguientes fueron empleados en los ejemplos.

Determinación de pesos moleculares

Los pesos moleculares en número promedio y en peso promedio (M_n y M_w) de las resinas de silicona fueron determinados por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) usando una columna PLgel (Polymer Laboratories, Inc.) de 5- μm a temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$), una fase móvil de THF a 1 ml/minuto, y un detector de índice de refracción. Los estándares de poliestireno se usaron para la calibración de la línea de regresión.

La Composición de Disilano A es una corriente de clorodisilano obtenida por destilación fraccionada del residuo producido en el Proceso Directo para producir metilclorosilanos. La composición contiene 7,1% de $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiMeCl}_2$, 0,3% de $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2\text{O}$, 8,6% de $\text{Me}_4\text{Cl}_2\text{Si}_2$, 1,9% de $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{O}$, 1,9% de hidrocarburo C_{10} , 25,8% de $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2$, y 52,8% de $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, basado en el peso total.

25 La Composition de Disilano B es una corriente de clorodisilano obtenida por destilación fraccionada del residuo producido en el proceso directo para fabricar metilclorosilanos. La composición contiene 0,1% de $\text{Me}_4\text{Cl}_2\text{Si}_2$, 30,9% de $\text{Me}_3\text{Cl}_3\text{Si}_2$, y 66,2% de $\text{Me}_2\text{Cl}_4\text{Si}_2$, basado en el peso total.

Ejemplo 1

30 Se mezcló la Composición de Disilano A (30 g), con 120 g de metil isobutil cetona y 38,4 g de metanol anhidro. Se permitió que el HCl producido en la reacción escapara de la boca abierta del matraz. La mezcla líquida se colocó en una botella sellada, enfriada con un baño de agua con hielo, y después fue transferida a un embudo de adición montado sobre un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un agitador y un termómetro. Se colocó agua desionizada (120 g) en el matraz y se enfrió con un baño de agua con hielo externo a de 2 a 4°C . La mezcla en el embudo de adición fue añadida continuamente al agua desionizada enfriada sobre un periodo de 10 minutos, durante ese tiempo la temperatura de la mezcla se incrementó en de 3 a 5°C . Después de la conclusión de la adición, la mezcla se agitó en un baño de hielo durante 1 hora. El matraz se calentó después de 50 a 75°C con un baño de agua y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y después se lavó con una solución de 10 g de NaCl en 200 ml de agua, cuatro veces. Después de cada lavado la fase acuosa se descartó. La fase orgánica se aisló y concentró a 60°C y una presión de 2,7 kPa para producir soluciones que contenían 39,1% (p/p) y 47,5 % (p/p) de la resina de silicona en MIBK. La resina tiene un peso molecular en peso promedio de aproximadamente 3500, un peso molecular en número promedio de aproximadamente 1740, y contiene aproximadamente 8% en moles de grupos hidroxí unidos al silicio.

Ejemplo 2

45 Se preparó una composición de silicona que contenía 16,0% de resina de silicona en MIBK como se describió en el Ejemplo 1, excepto que la Composición de Disilano A se reemplazó con la Composición de Disilano B.

Ejemplo 3

50 La composición de silicona del Ejemplo 1 que contenía 39,1% (p/p) de resina de silicona, se recubrió por giro (1000 rpm, 30 s) sobre una pieza de acero inoxidable (espesor 0,001 pulgadas). El acero recubierto se calentó después desde temperatura ambiente a 200°C a una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$, y se mantuvo a 200°C durante 2 horas. El horno se apagó y se permitió que el sustrato recubierto se enfriara a temperatura ambiente. El recubrimiento de resina de silicona curado tenía un espesor de 2,70 μm , un índice de refracción de 1,438 a 630 nm, un índice de refracción de 1,425 a 1.554 nm, y un promedio de la raíz cuadrada de la rugosidad de menos de 1 nm (medido sobre un área de 25 μm x 25 μm). El recubrimiento se calentó después al aire a 550°C durante 2 horas. No se observaron grietas en el recubrimiento después del tratamiento térmico final.

55

REIVINDICACIONES

1. Una resina de silicona que tiene la fórmula $[O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}]_v(R^1_3SiO_{1/2})_w(R^1_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$, en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; v' tiene un valor de 0,75 a 0,9, w' es de 0 a 0,3; x' es de 0 a 0,3; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$; o
- 5 en donde cada R^1 es independientemente -H, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; a es 0, 1, o 2; b es 0, 1, 2 o 3; $0,7 < v' \leq 1$, w' es de 0 a 0,3; x' es 0; y' es de 0 a 0,3; z' es de 0 a 0,3; y $v'+w'+x'+y'+z' = 1$.
2. La resina de silicona según la reivindicación 1, en donde la resina tiene un peso molecular en número promedio de 500 a 150.000.
- 10 3. Una composición de silicona que comprende:
- (A) la resina de silicona de la reivindicación 1;
- y
- (B) un disolvente orgánico.
4. La composición de silicona según la reivindicación 3, que además comprende al menos uno de un agente de reticulación y un catalizador de condensación.
- 15 5. Un sustrato recubierto que comprende:
- un sustrato; y
- un recubrimiento sobre el sustrato, en donde el recubrimiento es un producto curado o un producto oxidado de la resina de silicona de la reivindicación 1.
- 20 6. El sustrato recubierto según la reivindicación 5, en donde el recubrimiento tiene un espesor de 0,01 a 20 μm .