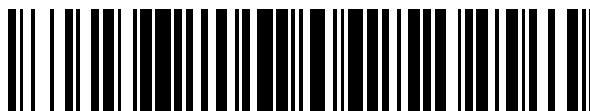


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 854**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2012 E 12187019 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **27.02.2019 EP 2578649**

54 Título: **Composición para la obtención de un revestimiento con alta adherencia y resistencia al rayado**

30 Prioridad:

04.10.2011 DE 102011083960
04.10.2011 US 201161543018 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
18.10.2019

73 Titular/es:

CARL ZEISS VISION INTERNATIONAL GMBH
(100.0%)
Turnstrasse 27
73430 Aalen, DE

72 Inventor/es:

HUGENBERG, NORBERT;
PENG, BIN y
PÜTZ, JÖRG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 577 854 T5

DESCRIPCIÓN

Composición para la obtención de un revestimiento con alta adherencia y resistencia al rayado

5 En el sector de la óptica y optoelectrónica se emplean en medida creciente polímeros transparentes, ya que estos materiales ofrecen ventajas respecto a resistencia a la rotura y ahorro de peso. También se pueden obtener de manera sencilla, en el sector de óptica de precisión, componentes con geometría tridimensional más compleja, como objetivos o lentes, en gran número de piezas.

Materiales sintéticos ejemplares, que se aplican actualmente en el sector de la óptica, son metacrilato de polimetilo, policarbonato, bisalilcarbonato de dietilenglicol (nombre comercial CR39®), o también polímeros altamente refractarios especiales a base de poliuretano.

10 Un inconveniente de estos materiales sintéticos es su dureza superficial y su resistencia al rayado, relativamente reducidas.

15 Un planteamiento conocido para la mejora de la resistencia al rayado consiste en la aplicación de un revestimiento superficial a través de un proceso sol-gel. En este caso se emplean, por ejemplo, tetraalcoxisilanos, que se hidrolizan bajo condiciones apropiadas, y a continuación conducen a una estructura de silicato reticulada tridimensionalmente mediante condensación de los grupos silanol producidos mediante la hidrólisis.

Como se ha explicado anteriormente, entre tanto se emplea una serie de diversos materiales como sustratos en el sector de materiales ópticos. Debido a su respetiva estructura química, estos sustratos de material sintético, en caso dado, se diferencian claramente en sus propiedades superficiales, lo que tiene a su vez una influencia significativa sobre la adherencia de una composición de revestimiento sobre la superficie del sustrato.

20 Sería deseable una composición superficial que presentara muy buena adherencia sobre diversas superficies de sustratos de material sintético, y presentara una buena adherencia, y además una resistencia al rayado lo más elevada posible.

25 Adicionalmente a las propiedades citadas anteriormente, la composición de revestimiento debía cumplir idealmente una serie de requisitos adicionales. Entre otras cosas, el revestimiento debía tener una tendencia lo más reducida posible a la formación de grietas bajo esfuerzo térmico, así como una estabilidad lo más elevada posible frente a lejías y/o ácidos.

Sin embargo, en la realización del perfil de requisitos se debe considerar que las propiedades citadas anteriormente presentan frecuentemente un comportamiento antagónico, y por lo tanto la mejora de estas propiedades se puede conseguir solo a costa de otra propiedad.

30 Para aumentar la flexibilidad del retículo de silicato, y de este modo reducir la tendencia a la formación de grietas en el caso de esfuerzo térmico, a modo de ejemplo es habitual emplear los tetraalcoxisilanos en combinación con organoalcoxisilanos (es decir, silanos que, además de grupos alcoxi, también presentan uno o varios restos orgánicos unidos directamente al átomo de Si). La estructura reticular orgánica-inorgánica obtenida de este modo presenta ciertamente una mayor flexibilidad y estabilidad en bases, aunque a costa de una dureza reducida frente al retículo de silicato puramente inorgánico.

35 El documento US 3 986 997 describe una composición acuosa que contiene SiO_2 coloidal, así como un organotrialcóxisilano, como por ejemplo metiltrimetoxisilano y/o productos de hidrólisis y/o condensación de este organotrialcóxisilano.

40 Además, por el estado de la técnica es conocido también el empleo de tetraalcoxisilano, o bien SiO_2 coloidal, así como un organoalcoxisilano, cuyo resto orgánico contiene un grupo epóxido, junto con un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico.

45 De este modo, el documento US 2001/0049023 A1 da a conocer una composición para el revestimiento de un sustrato a base de una mezcla de disolventes acuoso-orgánica que contiene (i) un organoalcoxisilano con funcionalidad epóxido o sus productos de hidrólisis y/o condensación, (ii) un tetraalcoxisilano o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y (iii) un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico.

El empleo de tetraalcoxisilanos, o bien SiO_2 coloidal, así como un organoalcoxisilano, cuyo resto orgánico contiene un grupo epóxido, en combinación con un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico, se discute también en el documento US 4 355 135 y el documento US 5 322 888.

50 El documento WO 2008/087741 da a conocer una composición de revestimiento que presenta (A) un compuesto de poli(metil)glicidiléter con un resto alifático R1, (B) un silsesquioxano, (C) un compuesto alcoxi, (D) un compuesto organoalcoxi, presentando el resto orgánico unido al átomo de Si un grupo polimerizable por vía catiónica, como por ejemplo un grupo epóxido, y (E) un catalizador de fotopolimerización. La composición descrita en el documento WO 2008/087741 está exenta de disolventes.

El documento EP 2 385 086 A1 se refiere a una composición para la obtención de un revestimiento resistente al rayado con estabilidad a lejías mejorada.

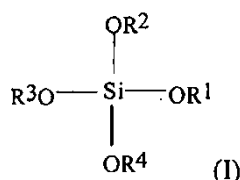
El documento DE 198 57 317 A1 está orientado a aparatos domésticos, que presentan una capa cubriente resistente al rayado y a la abrasión, constituida por un esmalte, sobre una superficie revestida con un esmalte pulverulento.

- 5 En el documento DE 695 31 661 T2 se describe una disolución de revestimiento filmógena, así como una lente de material sintético.

Bajo consideración de las anteriores explicaciones, una tarea de la presente invención consiste en poner a disposición una composición a partir de la cual se puede obtener un revestimiento que presenta una buena adherencia sobre diversos sustratos, y además presenta una resistencia al rayado lo más elevada posible con
10 tendencia simultáneamente reducida a la formación de grietas bajo esfuerzo térmico, así como estabilidad frente a lejías y/o ácidos.

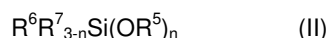
Este problema se soluciona mediante la puesta a disposición de una composición para la obtención de un revestimiento, que comprende

- (a) un derivado de silano de la fórmula (I)



15 donde
R¹, R², R³ y R⁴, que pueden ser iguales o diferentes, son seleccionados a partir de alquilo, acilo, alquilenacilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo, que pueden estar substituidos en caso dado, y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (I)

- 20 (b) un derivado de silano de la fórmula (II)



donde

R⁵ es un grupo alquilo, acilo, alquilenacilo, cicloalquilo, alquilo o alquilenarilo no substituido o substituido,

25 R⁶ es un resto orgánico que contiene un grupo epóxido,

R⁷ es un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo no substituido o substituido,

n es 2 o 3,

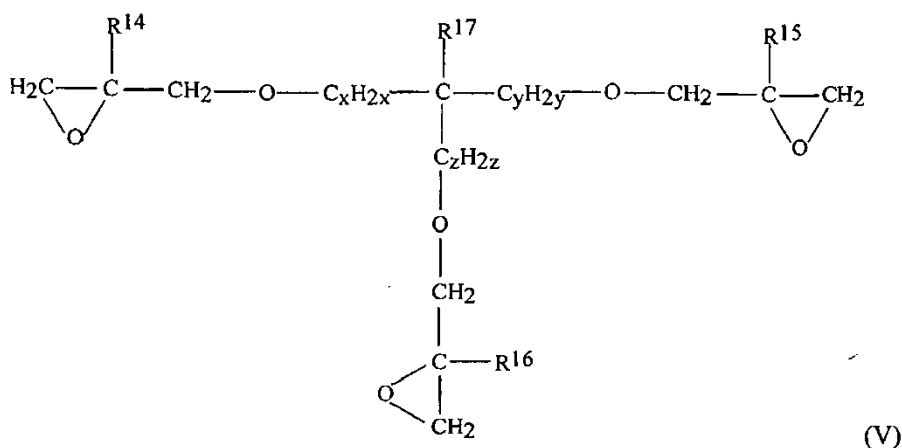
y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (II),

- 30 (c) un óxido inorgánico coloidal, fluoruro u oxifluoruro,
(d) un compuesto de epóxido, que presenta tres grupos epóxido,
(e) un sistema catalizador, que comprende

- un ácido de Lewis, y
- un aducto de ácido-base de Lewis termolátente,

siendo el compuesto de epóxido un compuesto de triglicidiléter,

35 y el compuesto de triglicidiléter presenta la siguiente fórmula (V):



donde

R^{14} , R^{15} y R^{16} , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo,

R^{17} es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

x es = 0-3,

y es = 0-3,

z es = 0-3, y estando excluida la siguiente composición:

36 partes de trimetilolpropantriglicidiléter, 162 partes de 2-propanol, 264 partes de 1-metoxi-2-propanol, 186 partes 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, 240 partes de un nano-sol de SiO_2 , 126 partes de agua, 7,2 partes de acetilacetato de aluminio, 25,2 partes de disolución de perclorato amónico 1 M, y 3,6 partes de un agente eluyente, siendo las fracciones de los respectivos componentes partes en peso.

Como se explica aún más extensamente a continuación, el empleo de una composición que contiene los componentes (a) a (e) posibilita la obtención de un revestimiento que presenta una adherencia muy buena sobre diversos sustratos de material sintético, y además se distingue por una resistencia al rayado elevada, así como una estabilidad en lejías elevada, y una tendencia reducida a la formación de grietas sobre el sustrato.

Como ya se ha indicado anteriormente, la composición según la invención contiene como componente (a) un derivado de silano de la fórmula (I) y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (I).

Mediante el concepto "producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (I)" se expresa que, en el ámbito de la presente invención, también es posible que el derivado de silano (I) se hidrolizó ya al menos parcialmente bajo formación de grupos silanol, y además ha tenido ya lugar una cierta reticulación mediante reacción de condensación de estos grupos silanol.

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo alquilo, se trata preferentemente de un grupo C_{1-6} -alquilo, preferentemente un grupo C_{1-4} -alquilo, que puede estar aún sustituido en caso dado. A modo de ejemplo, en este contexto se pueden citar metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, o también octilo.

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo acilo, se trata preferentemente de acetilo, propionilo o butirilo.

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo alquilenacilo, se trata preferentemente de un grupo C_{1-6} -alquilen-acilo (por ejemplo $-CH_2$ -acilo, $-CH_2-CH_2$ -acilo; etc), siendo la unidad acilo preferentemente acetilo, propionilo o butirilo.

Se entiende por un grupo alquilen un grupo alquilo divalente (es decir, por ejemplo $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$; etc).

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo cicloalquilo, se trata preferentemente de un resto ciclohexilo, que puede estar sustituido en caso dado,

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo arilo, se trata preferentemente de un resto fenilo, que puede estar sustituido en caso dado.

Si R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 es/son un grupo alquilenarilo, se trata preferentemente de un resto C_{1-6} -alquilen-arilo (por ejemplo $-CH_2$ -arilo, $-CH_2-CH_2$ -arilo; etc), siendo la unidad arilo preferentemente fenilo, que puede estar sustituido en caso dado.

Derivados de silano de la fórmula (I) preferentes son, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano, tetraquis(metoxietoxi)silano, tetraquis(metoxipropoxi)silano, tetraquis(etoxietoxi)silano, tetraquis(metoxietoxietoxi)silano, trimetoxietoxisilano, dimetoxidietoxisilano, y derivados correspondientes.

- 5 Estos derivados de silano de la fórmula (I) son conocidos generalmente por el especialista y adquiribles comercialmente y/u obtenibles mediante el procedimiento standard conocido por el especialista.

Los derivados de silano de la fórmula (I) y/o los productos de hidrólisis y/o condensación de los derivados de silano de la fórmula (I) en la composición se presentan preferentemente en una cantidad de un 5 % en peso a un 50 % en peso, de modo más preferente de un 5 % en peso a un 20 % en peso.

- 10 Como se ha indicado ya anteriormente, la composición según la invención contiene como componente (b) un derivado de silano de la fórmula (II) y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (II).

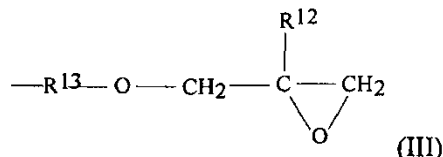
- 15 Mediante el concepto "producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano (II)" se expresa a su vez que, en el ámbito de la presente invención, también es posible que el derivado de silano (II) se hidrolizó ya al menos parcialmente bajo formación de grupos silanol, y además ya ha tenido lugar una cierta reticulación mediante reacción de condensación de estos grupos silanol.

Respecto a los grupos alquilo, acilo, alquilenacilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo preferentes del resto R^5 se puede remitir a las explicaciones para los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 dadas anteriormente.

- 20 En una forma de ejecución preferente, el resto orgánico R^6 que contiene un grupo epóxido presenta 2 a 14 átomos de carbono.

El grupo epóxido en el resto R^6 se presenta preferentemente en forma de un grupo glicidoxi, que está unido al átomo de silicio preferentemente a través de un grupo C_{1-10} -alquileo, preferentemente a través de un grupo C_{1-4} -alquileo, por ejemplo etileno, propileno o butileno, un grupo arileno, por ejemplo fenileno, o un grupo alquilenéter.

En una forma de ejecución preferente, el resto R^6 presenta la siguiente fórmula (III):



- 25 donde

R^{12} es hidrógeno o C_{1-4} -alquilo, preferentemente hidrógeno, y

R^{13} es un grupo C_{1-10} -alquileo no sustituido o sustituido, preferentemente un grupo C_{1-4} -alquileo no sustituido o sustituido.

- 30 Como ya se ha indicado, se entiende por un grupo alquileo un grupo alquilo divalente (es decir, por ejemplo por ejemplo $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; etc).

Respecto a los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo preferentes para el resto R^7 se puede remitir a las explicaciones dadas anteriormente para R^1 , R^2 , R^3 y R^4 .

- 35 Derivados de silano de la fórmula (II) preferentes son, por ejemplo, 3-glicidoximetiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrihiroxisilano, 3-glicidoxipropildimetilhidroxisilano, 3-glicidoxipropildimetiletosisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano, 3-glicidoxipropildietoximetilsilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, y derivados correspondientes.

- 40 Estos derivados de silano de la fórmula (II) son generalmente conocidos por el especialista y adquiribles comercialmente y/u obtenibles mediante el procedimiento standard conocido por el especialista.

El derivado de silano de la fórmula (II) y/o los productos de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano (II) en la composición se presenta/n preferentemente en una cantidad de un 5 % en peso a un 50 % en peso, de modo más preferente de un 5 % en peso a un 20 % en peso.

- 45 La proporción ponderal de derivado de silano (I) o sus productos de hidrólisis y/o condensación para dar el derivado de silano (II) puede variar en principio en un amplio intervalo.

La proporción ponderal del derivado de silano (I) y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación respecto al

derivado de silano (II) y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación se sitúa preferentemente en el intervalo de 95/5 a 5/95, de modo más preferente en el intervalo de 70/30 a 30/70, de modo aún más preferente en el intervalo de 60/40 a 40/60.

5 Como ya se ha indicado anteriormente, la composición según la invención contiene como componente (c) un óxido inorgánico coloidal, fluoruro u oxifluoruro, o una mezcla de los mismos.

El óxido inorgánico coloidal, fluoruro u oxifluoruro contribuye al aumento de la resistencia al rayado mediante incorporación en el retículo existente. Además, mediante selección de óxidos, fluoruros u oxifluoruros apropiados se adapta el índice de refracción del revestimiento al índice de refracción del sustrato.

10 En una forma de ejecución preferente se emplea el óxido inorgánico de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$ u óxidos mixtos, o mezclas de estructuras núcleo-cubierta de los mismos. Como fluoruro se puede emplear, a modo de ejemplo, MgF_2 como componente puro o en estructura núcleo-cubierta con uno de los óxidos citados anteriormente.

15 El diámetro medio de partícula del componente inorgánico se debía seleccionar preferentemente de modo que no se influya sobre la transparencia del revestimiento. En una forma de ejecución preferente, el componente inorgánico coloidal presenta un diámetro medio de partícula en el intervalo de 2 nm a 150 nm, de modo aún más preferente 2 nm a 7 nm. El diámetro medio de partícula se mide a través de dispersión de la luz dinámica.

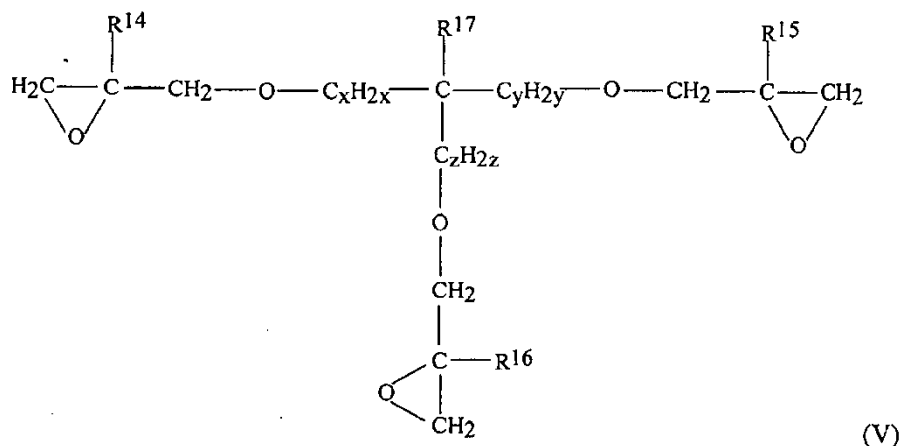
El componente inorgánico coloidal se presenta preferentemente en una cantidad de un 5 % en peso a un 50 % en peso, de modo aún más preferente de un 5 % en peso a un 25 % en peso, referido al peso total de la composición.

20 Como se ha indicado ya anteriormente, la composición según la invención contiene como componente (d) un compuesto de epóxido, que presenta tres grupos epóxido.

Tales compuestos de epóxido, que presentan tres grupos epóxido, son conocidos en principio por el especialista.

Según la invención, en el caso del compuesto de epóxido se trata de un compuesto de triglicidiléter.

El compuesto de triglicidiléter según la invención presenta la siguiente fórmula (V):



25 donde

R^{14} , R^{15} y R^{16} , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo,

R^{17} es hidrógeno o C_{1-4} -alquilo,

x es = 0-3,

y es = 0-3,

30 z es = 0-3.

En una forma de ejecución preferente, x es = 1-2, y es = 1-2 y z es = 0-1.

R^{17} es preferentemente hidrógeno, metilo o etilo.

R^{14} , R^{15} y R^{16} son preferentemente hidrógeno.

35 En una forma de ejecución preferente, el compuesto de epóxido de la fórmula (V) es seleccionado a partir de trimetilolpropantriglicidiléter, triglicidilglicerina, trimetiloletantriglicidiléter, un prepolímero de los mismos, o una mezcla

de los mismos.

El compuesto de epóxido que contiene tres grupos epóxido se presenta en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso, de modo más preferente de un 0,5 % en peso a un 10 % en peso, referido al peso total de la composición.

- 5 Como se ha expuesto anteriormente, la composición según la invención contiene un sistema catalizador para la polimerización térmica de epóxidos, que comprende

- un ácido de Lewis y
- un aducto de ácido-base de Lewis termolatente.

- 10 Como se explica más detalladamente a continuación, esta combinación de un ácido de Lewis con un aducto de ácido-base de Lewis termolatente posibilita un reticulado muy uniforme, y con ello también una resistencia constantemente elevada a lo largo del grosor de capa total.

- 15 En el ámbito de la presente invención, el concepto "ácido de Lewis" se entiende en su significado de uso habitual, común para el especialista, y por lo tanto se refiere a un compuesto electrófilo aceptor de pares de electrones. Por consiguiente, se entiende por una base de Lewis un compuesto donador de pares de electrones. En el caso de los ácidos de Lewis se trata preferentemente de aquellos que presentan una actividad catalítica ya a menores temperaturas, por ejemplo ya a temperatura ambiente.

- 20 Ácidos de Lewis apropiados para la polimerización térmica de epóxidos son conocidos en principio por el especialista. Como ácidos de Lewis apropiados para la polimerización térmica de epóxidos se pueden indicar, a modo de ejemplo, los siguientes: sales amónicas, sales metálicas (en especial de metales de uno de los grupos 1 (es decir, sales metálicas alcalinas), 2 (es decir, sales metálicas alcalinotérreas) o 13 (preferentemente A1 o B) del sistema periódico de los elementos), halogenuros de un elemento del grupo 13 del sistema periódico de los elementos (en especial AlX_3 o BX_3 , siendo X cloro o flúor), ácidos sulfónicos orgánicos y sus sales de amina, sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas, como por ejemplo sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas de ácidos carboxílicos, sales de fluoruro, compuestos orgánicos de estaño, o una mezcla de dos o más de los ácidos de Lewis indicados anteriormente.

Sales metálicas preferentes de metales de uno de los grupos 1, 2 o 13 del sistema periódico de los elementos son, por ejemplo, percloratos o carboxilatos (es decir, sales de ácido carboxílico).

Ácidos de Lewis preferentes son, por ejemplo, percloratos amónicos, percloratos de magnesio, ácidos sulfónicos y sus sales, y ácidos trifluorometanosulfónicos y sus sales.

- 30 Como componentes adicionales, el sistema catalizador de la composición según la invención contiene un aducto de ácido-base de Lewis termolatente, o bien termolábil.

- 35 Compuestos catalizadores termolatentes, o bien termolábiles, son conocidos por el especialista en principio. Se entiende por tal compuesto catalizador termolatente un compuesto que presenta una actividad catalítica (respecto a la reacción química en cuestión) solo a temperaturas más elevadas, mientras que a temperatura ambiente éste no presenta aún actividad catalítica esencialmente. Solo mediante la alimentación de energía térmica suficiente se transforma un compuesto catalizador termolatente en un estado con actividad catalítica.

En una forma de ejecución preferente, en el caso del aducto de ácido-base de Lewis termolatente se trata de un compuesto complejo metálico.

- 40 En el caso de los compuestos complejos metálicos se puede tratar de aquellos que presentan ligandos monodentados o polidentados (es decir, complejos quelato metálicos).

El compuesto complejo metálico es seleccionado preferentemente a partir de un enolato metálico, en especial un acetilacetato metálico, un alcóxido metálico, o un acetato metálico, o una mezcla de los mismos.

El metal del compuesto complejo metálico se selecciona preferentemente a partir de uno de los grupos 6 (por ejemplo Cr), 8 (por ejemplo Fe), 12 (por ejemplo Zn), y 13 (en especial Al) del sistema periódico de los elementos.

- 45 En una forma de ejecución preferente, el compuesto complejo metálico que actúa como aducto de ácido-base de Lewis termolatente es seleccionado a partir de acetilacetato de aluminio, acetilacetato de hierro y acetilacetato de cinc.

- 50 El sistema catalizador se presenta preferentemente en una cantidad en el intervalo de un 0,01 % en peso a un 5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso, referido al peso total de la composición.

La proporción ponderal de ácido de Lewis respecto al aducto de ácido-base de Lewis termolatente puede variar a través de un amplio intervalo. La proporción ponderal de ácido de Lewis respecto a aducto de ácido-base de Lewis

termolatente se sitúa preferentemente en el intervalo de 20/1 a 1/2, más preferentemente de 5/1 a 2/1.

La composición según la invención comprende preferentemente un disolvente, que contiene un alcohol, éter y/o éster.

- 5 Si el disolvente contiene un alcohol, éste se selecciona preferentemente a partir de un alcanol, cicloalcanol, alcohol arílico, alquilenglicol, monoalquiléter de polioxialquilenglicoles o monoalquiléter de alquilenglicoles, o sus mezclas.

En una forma de ejecución preferente, el alcohol se selecciona a partir de un C₁₋₆-alcanol, de modo más preferente un C₁₋₄-alcanol, un mono-C₁₋₄-alquiléter de un C₂₋₄-alquilenglicol, o una mezcla de los mismos.

Si el disolvente contiene un éter, éste se selecciona preferentemente a partir de un dialquiléter, un éter cicloalifático, un ariléter o alquilariléter, o sus mezclas.

- 10 Si el disolvente contiene un éster, éste se selecciona preferentemente a partir de un alquiléster, cicloalquiléster, arilalquiléster, alquilenglicoléster, o sus mezclas.

Respecto a la homogeneidad y calidad óptica del revestimiento obtenido a partir de la composición puede ser ventajoso que el disolvente contenga dos alcoholes, éteres o ésteres con diferente punto de ebullición.

- 15 El disolvente contiene preferentemente un primer alcohol, éter o éster con un punto de ebullición S1 [en °C] y un segundo alcohol, éter o éster con un punto de ebullición S2 [en °C], diferenciándose el punto de ebullición S1 y el punto de ebullición S2 de modo que

$$S1/S2 \geq 1,2$$

o

$$S1/S2 \leq 0,8$$

- 20 El disolvente contiene preferentemente un C₁₋₄-alcanol como primer alcohol y un monoalquiléter de un alquilenglicol, preferentemente un mono-C₁₋₄-alquiléter de un C₂₋₄-alquilenglicol como segundo alcohol.

La proporción ponderal del primer alcohol respecto al segundo alcohol se sitúa en el intervalo de 5 a 0,01, de modo más preferente en el intervalo de 2 a 0,2.

- 25 Preferentemente, la composición también contiene agua. En una forma de ejecución preferente, el agua se presenta en una cantidad de un 2 a un 15 % en peso, referido al peso total de la composición.

En una forma de ejecución preferente, la composición no contiene catalizador para la fotopolimerización de epóxidos.

Como otros componentes opcionales de la composición se pueden citar, por ejemplo, sustancias tensioactivas (por ejemplo para el apoyo de la formación de película), filtros UV, colorantes y/o estabilizadores.

- 30 Según la invención se excluye la siguiente composición:

36 partes de trimetilolpropantriglicidiléter, 162 partes de 2-propanol, 264 partes de 1-metoxi-2-propanol, 186 partes 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, 240 partes de un nano-sol de SiO₂, 126 partes de agua, 7,2 partes de acetilacetato de aluminio, 25,2 partes de disolución de perclorato amónico 1 M, y 3,6 partes de un agente eluyente, en especial un agente eluyente tensioactivo fluorado (las fracciones de los respectivos componentes son partes en peso).

- 35 Según otro aspecto de la presente invención se pone a disposición un procedimiento para el revestimiento de un sustrato, que comprende

- la puesta a disposición de la composición según la invención descrita anteriormente,
- la aplicación de la composición sobre el sustrato, y
- 40 - el tratamiento del sustrato a una temperatura en el intervalo de 75°C a 150°C para el endurecimiento del revestimiento.

Respecto a las propiedades preferentes de la composición se puede remitir a las explicaciones dadas anteriormente.

- 45 Para el procedimiento de revestimiento puede ser ventajoso que los silanos de la fórmula (I) y/o (II) presente ya una cierta reticulación en el momento de la aplicación sobre el sustrato. Se puede conseguir una condensación previa definida, por ejemplo, mediante una hidrólisis catalizada con agua o un ácido orgánico o mineral acuoso de los silanos de la fórmula (I) y/o (II).

La aplicación de la composición sobre el sustrato se puede efectuar con procedimientos habituales, conocidos por

el especialista.

A modo de ejemplo, en este punto se puede citar revestimiento por inmersión ("Dip Coating"), revestimiento por centrifugado ("Spin Coating"), revestimiento por pulverizado, inundación o aplicación por tobera ranurada.

5 Con el revestimiento por inmersión, la composición según la invención se puede aplicar también sobre superficies de sustratos con geometría más compleja.

En el ámbito de la presente invención se puede emplear una pluralidad de sustratos diferentes. Por ejemplo se pueden revestir sustratos de material sintético, o también sustratos de vidrio, con la composición según la invención.

10 Un sustrato de material sintético apropiado puede presentar, por ejemplo, uno o varios de los siguientes materiales sintéticos: policarbonato, metacrilato de poli(metilo), poliuretanos, poliamidas, bis-alilcarbonato de polidietilenglicol (CR39), politiuretanos, como por ejemplo MR-6, MR-7, MR-8, MR-10, MR-174.

En el caso del sustrato a revestir se trata preferentemente de aquellos que se emplean en aplicaciones ópticas.

En el caso del sustrato se trata preferentemente de una lente para la aplicación como cristal de gafas sintético o lupa.

15 El tratamiento térmico del sustrato se efectúa preferentemente a una temperatura en el intervalo de 75°C a 150°C, de modo aún más preferente en el intervalo de 90°C a 130°C.

Según otro aspecto de la presente invención se pone a disposición un artículo que comprende

- un sustrato, y
 - un revestimiento sobre la superficie del sustrato, siendo obtenible, o bien obteniéndose el revestimiento mediante el procedimiento descrito anteriormente.
- 20

Respecto a las propiedades del sustrato y de la composición, que se aplica sobre el sustrato y a continuación se reticula, bajo obtención de un revestimiento, se puede remitir a las explicaciones ya dadas anteriormente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al empleo de la composición según la invención descrita anteriormente para el revestimiento de un sustrato.

25 Ejemplos

Productos químicos

Tetraetoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano: Aldrich IPA-ST: nano sol de SiO₂ de Nissan Chemicals, Houston

FC4430: Flow-Agent de la firma 3M

Otros productos químicos y disolventes, si no se especifica, Aldrich

30 Ensayo de capa

El ensayo de Bayer para la valoración de la resistencia al rayado se midió con un aparato de ensayo COLTS Bayer y el correspondiente procedimiento. Bayer-Ratio de 1 significa que la capa tiene la misma resistencia al rayado que vidrio CR39 normalizado. Cuanto más elevada es la Bayer-Ratio, tanto más elevada es también la resistencia al rayado.

35 La adherencia de capa se llevó a cabo a través de un ensayo de corte reticular. Los resultados se clasifican en 0 a 5, siendo la etapa 0 la mejor adherencia (sin deslaminación), y la etapa 5 la peor (desprendimiento completo).

Ensayo de resistencia a lejías: se trataron vidrios revestidos (-2,0 dioptrías) en una disolución alcalina (pH>14) a 50°C con ultrasonido durante 180 segundos. Se midieron ópticamente grosores de capa antes y después del tratamiento en el mismo punto. Los grosores de capas duras eran típicamente 2,5 µm. La resistencia a lejías se mide a continuación por medio de la degradación de capa, siendo tanto mayor la resistencia a lejías cuanto más reducida es la degradación de capa.

40

Además se caracterizaron los revestimientos con un nano-indentador. En tales medidas de nano-indentación se aplica a presión una aguja de diamante con fuerza creciente sobre la superficie. La resolución de la posición z se sitúa en este caso en el intervalo de nanómetros. De manera simplificada se indica como dureza de indentación el valor límite para la primera fractura en la fuerza de penetración requerida.

45

Composiciones obtenidas y analizadas

(En los siguientes ejemplos, las fracciones de los respectivos componentes son partes en peso)

Ejemplo 1 (no según la invención): formulación básica sin aditivo funcional

Se mezclaron 163 partes de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, y 200 partes de IPA-ST en 134 partes de 2-propanol, 221 partes de 1-metoxi-2-propanol y 105 partes de agua, y se agitó a temperatura ambiente 24 horas. Después se añadieron 3,3 partes de acetilacetato de aluminio, 20,9 partes de disolución de perclorato amónico 1M y 3 partes de FC4430, y la mezcla se agitó durante 3 horas más. La disolución resultante se filtró a través de un filtro de 5 µm y se almacenó en refrigerador antes del revestimiento.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se disolvieron 30 partes de trimetilolpropantriglicidiléter en 134 partes de 2-propanol y 221 partes de 1-metoxi-2-propanol. A la disolución se añadieron 163 partes de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, 200 partes de IPA-ST y 105 partes de agua, y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se añadieron 3,3 partes de acetilacetato de aluminio, 20,9 partes de disolución de perclorato amónico 1M y 3 partes de FC4430, y la mezcla se agitó durante 3 horas más. La disolución resultante se filtró a través de un filtro de 5 µm y se almacenó en refrigerador antes del revestimiento.

Ejemplo 3 (no según la invención)

Se disolvieron 30 partes de 1,4-butanodioldiglicidiléter en 134 partes de 2-propanol y 221 partes de 1-metoxi-2-propanol. A la disolución se añadieron 163 partes de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, 200 partes de IPA-ST y 105 partes de agua, y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se añadieron 3,3 partes de acetilacetato de aluminio, 20,9 partes de disolución de perclorato amónico 1M y 3 partes de FC4430, y la mezcla se agitó durante 3 horas más. La disolución resultante se filtró a través de un filtro de 5 µm y se almacenó en refrigerador antes del revestimiento.

Los sustratos de ensayo se activaron con un proceso de lavado alcalino antes del revestimiento por inmersión, y se endurecieron en un horno a 100°C 4 horas tras el revestimiento.

Los revestimientos obtenidos con estas composiciones se analizaron respecto a su adherencia (ensayo de corte reticular) sobre diferentes sustratos, resistencia a lejías (determinada a través de medida de la degradación de capa), y su resistencia al rayado (ensayo de Bayer). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: resultados de ensayo de capa

Esmalte	Compuesto de epóxido de la fórmula (III)	Adherencia*	Degradación de capa [µm]	Valor de Bayer
Ej. 1	Sin aditivo	CR39: 0,5; 0,5	Degradación de capa completa	6,2
		MR7: 4, 4		
		MR8: 4, 4		
Ej. 2	Trimetilolpropantriglicidiléter	CR 39: 0,5; 0,5	0,6 µm	4,7
		MR7: 0, 0		
		MR8: 0, 0		
Ej. 3	1, 4-butanodioldiglicidiléter	CR 39: 0,5; 0,5	0,6 µm	7,5
		MR7: 0,5; 0,5		
		MR8: 0,5; 0,5		
Resultados de adherencia: sustratos, en lado superior, y lado hueco				

Los resultados muestran que, con la composición según la invención, se obtiene un revestimiento con muy buena adherencia sobre diversos sustratos y una alta resistencia al rayado, con estabilidad en lejías suficientemente elevada.

Además se determinó la dureza de indentación del revestimiento obtenido con la composición del ejemplo 2, y se comparó con durezas de indentación de revestimientos que se obtuvieron a partir de composiciones comerciales (muestras comparativas 1 a 4). Como la composición según la invención, estos esmaltes comerciales se basan generalmente en química de sol-gel.

5 El desarrollo de las durezas de indentación como función de la profundidad de indentación se representa en la figura 1.

De la figura 1 se puede deducir lo siguiente:

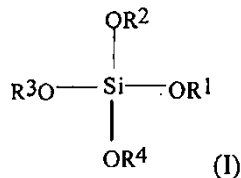
- por una parte, la dureza de indentación del revestimiento según la invención se sitúa claramente (unos 300 Mpa) por encima de las durezas de muestras comparativas,
- 10 - por otra parte es llamativo que el revestimiento según la invención se rompe solo a profundidades de indentación claramente mayores (ej. 2 a aproximadamente 600 nm en comparación con aproximadamente 250 nm en la muestra comparativa 2),
- es decir, el revestimiento según la invención tiene no solo una gran dureza superficial, sino también una dureza elevada en profundidades de penetración de hasta 600 nm.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la obtención de un revestimiento, que comprende

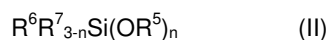
(a) un derivado de silano de la fórmula (I)



donde

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , que pueden ser iguales o diferentes, son seleccionados a partir de alquilo, acilo, alquilenacilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo, que pueden estar sustituidos en caso dado, y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (I);

(b) un derivado de silano de la fórmula (II)



donde

R^5 es un grupo alquilo, acilo, alquilenacilo, cicloalquilo, alquilo o alquilenarilo no sustituido o sustituido,

R^6 es un resto orgánico que contiene un grupo epóxido,

R^7 es un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o alquilenarilo no sustituido o sustituido,

n es 2 o 3,

y/o un producto de hidrólisis y/o condensación del derivado de silano de la fórmula (II);

(c) un óxido inorgánico coloidal, fluoruro u oxifluoruro;

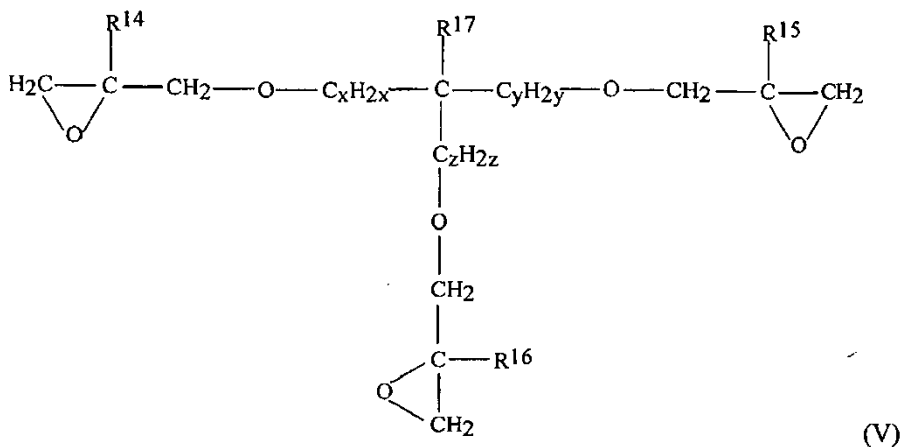
(d) un compuesto de epóxido;

(e) un sistema catalizador, que comprende

- un ácido de Lewis, y
- un aducto de ácido-base de Lewis termolatente,

siendo el compuesto de epóxido un compuesto de triglicidiléter;

presentando el compuesto de triglicidiléter presenta la siguiente formula (V):



donde

R^{14} , R^{15} y R^{16} , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo,

R^{17} es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

x es = 0-3,

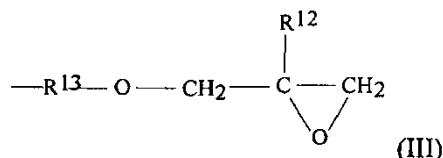
y es = 0-3,

z es = 0-3; y

estando excluida la siguiente composición:

36 partes de trimetilolpropantriglicidiléter, 162 partes de 2-propanol, 264 partes de 1-metoxi-2-propanol, 186 partes 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 150 partes de tetraetoxisilano, 240 partes de un nano-sol de SiO₂, 126 partes de agua, 7,2 partes de acetilacetato de aluminio, 25,2 partes de disolución de perclorato amónico 1 M, y 3,6 partes de un agente eluyente, siendo las fracciones de los respectivos componentes partes en peso.

2. La composición según la reivindicación 1, presentando el resto R⁶ en el derivado de silano de la fórmula (II) la siguiente fórmula (III):



donde

R¹² es hidrógeno o C₁₋₄-alquilo, y

R¹³ es C₁₋₁₀-alquileo.

3. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el óxido inorgánico a partir de SiO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₃, Al₂O₃, AlO(OH) u óxidos mixtos, o mezclas de estructuras núcleo-cubierta de los mismos, y/o siendo el fluoruro inorgánico MgF₂, que se presenta opcionalmente en estructura núcleo-cubierta con el óxido inorgánico.

4. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el compuesto de epóxido de la fórmula (V) a partir de trimetilolpropantriglicidiléter, triglicidilglicerina, trimetiloetantriglicidiléter, un prepolímero de los mismos, o una mezcla de los mismos.

5. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, seleccionándose el ácido de Lewis a partir de una sal amónica, una sal metálica de un metal de uno de los grupos 1, 2 o 13 del sistema periódico de los elementos, un halogenuro de un elemento del grupo 13 del sistema periódico de los elementos, un ácido sulfónico orgánico o una sal de amina del mismo, una sal de fluoruro, un compuesto orgánico de estaño, o una mezcla de los mismos.

6. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, siendo el aducto de ácido-base de Lewis termolatente un compuesto complejo metálico.

7. La composición según la reivindicación 6, seleccionándose el metal del compuesto complejo metálico a partir de uno de los grupos 6, 8, 12 o 13 del sistema periódico de los elementos.

8. La composición según la reivindicación 6 o 7, seleccionándose el metal del compuesto de complejo metálico a partir de un enolato metálico, en especial un acetilacetato metálico, un alcóxido metálico, o un acetato metálico, o una mezcla de los mismos.

9. La composición según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la composición un disolvente que contiene un alcohol, éter y/o éster.

10. Un procedimiento para el revestimiento de un sustrato, que comprende

- la puesta a disposición de la composición según una de las reivindicaciones 1-9,
- la aplicación de la composición sobre el sustrato, y
- el tratamiento del sustrato a una temperatura en el intervalo de 75°C a 150°C para el endurecimiento del revestimiento.

11. Un artículo que comprende

- un sustrato, y
- un revestimiento sobre la superficie del sustrato, siendo obtenible, o bien obteniéndose el revestimiento mediante el procedimiento según la reivindicación 10.