

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO 445.816	19 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION 5-3-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.479
US SN 556.392
File No. 912.206

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 556.392 659.527	32 FECHA 7-3-75 19-2-76	33 PAIS EE. UU. "
----------------------------------------------------	-------------------------------	-------------------------

- 8 JUN. 1977

37 FECHA DE PUBLICIDAD	36 CLASIFICACION INTERNACIONAL G01G-C08J//B32B	38 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---------------------------------------------------	--------------------------------------

34 TITULO DE LA INVENCION

"METODO DE FORMAR UN RECUBRIMIENTO RESISTENTE A LA ABRASION SOBRE UN SUBSTRATO"

71 SOLICITANTE (S)

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

Mohammad S. Nozari

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

P.- 62.479

1 Los recubrimientos resistentes a la abrasión han
sido utilizados, generalmente, para proteger a los substra-
tos contra el daño en sus superficies. Por ejemplo, las len-
tes ópticas están recubiertas para evitar el arañado o el
5 rayado de la superficie de la lente. Estos recubrimientos re-
sistentes a la abrasión son, de ordinario, recubrimientos
delgados de plástico curados in situ, en forma de recubri-
miento sobre el substrato.

 Se han sugerido anteriormente muchas composicio-
10 nes y métodos para aplicar recubrimientos resistentes a la
abrasión, a substratos susceptibles de ser dañados, pero ca-
da uno de ellos se comporta de una manera diferente. Algunas
composiciones sólo proporcionan mínimas mejoras de la resis-
tencia a la abrasión, mientras que otras no son utilizables
15 en la práctica, debido a las condiciones de elaboración ex-
tremadas o a unos costes excesivos. Por ejemplo, algunos de
los recubrimientos que han tenido un éxito modesto, requie-
ren temperaturas de curado de aproximadamente 150°C o más,
durante prolongados períodos de tiempo. Tales métodos no
20 son utilizables para recubrir materiales sobre los que han
de formarse imágenes, tales como hojas fotoconductoras y ho-
jas electrofotográficas, ni ningún substrato sensible a la
temperatura, tales como los materiales termoplásticos. In-
cluso para el recubrimiento de polímeros termoendurecibles,
25 tales condiciones son causa de deformación o alabeo y des-
composición.

 Los métodos anteriores para comunicar resistan-
cia a la abrasión, incluían la formación de un depósito de
materiales inorgánicos en estado de vapor (por ejemplo óxi-
30 dos metálicos, tales como SiO_2 , ZrO_2 , etc.). Otros materia-

1 les inorgánicos utilizados para recubrimientos con resisten-
cia a la abrasión se describen en las patentes de Estados
Unidos 2.768.909 y 3.460.956. La primera de estas patentes
describe recubrimientos de hasta 1 micra de espesor, de es-
5 teres orgánicos metálicos hidrolizables. Los recubrimientos
más gruesos se describen como indeseables, debido a una re-
ducción de transparencia, coherencia y adherencia. Otros
recubrimientos para aumentar la resistencia a la abrasión
incluyen resinas orgánicas y mezclas de materiales orgáni-
10 cos e inorgánicos, tales como los que se describen en las
patentes de Estados Unidos 2.481.809, 3.324.055; 3.575.998;
3.632.715; 3.642.681; 3.708.225; y 3.817.905.

Se han investigado los polímeros de siliconas co-
mo recubrimientos resistentes a la abrasión, pero con fre-
15 cuencia, adolecen de fragilidad, sensibilidad a los disol-
ventes y dificultades de recubrimiento. También se han uti-
lizado los polímeros de silicona ambifuncionales, tales co-
mo silanos que contienen vinilo y epóxido, en un intento de
superar estas dificultades, pero sólo con un éxito mínimo.

20 Por ejemplo, la patente Japonesa (Tokai) Nº
49-117529, publicada el 9 de noviembre de 1974, sugiere el
uso de un epoxi-silano como un recubrimiento resistente a
la abrasión, mediante la formación de un condensado previo
de un epoxi-silano y adición, como catalizador, de un mate-
25 rial seleccionado de entre ZnF_4 , SnF_4 o $CH_3(CH_2)_n.NH_2BF_2$
(donde n es 0 ó 1). El método y las composiciones indicados
en esta referencia proporcionan un material altamente resis-
tente a la abrasión, pero el polímero no es completamente cu-
rado por los procedimientos indicados en la memoria y es
30 susceptible de un grave ataque por los disolventes. Se cree

1 que el procedimiento mostrado parece curar predominantemen-
te sólo un grupo funcional del epoxisilano, o curar un gru-
po bastante más rápidamente que el otro, de tal manera que
5 no se forma una red de polímero doble (de polisiloxano y
poliepóxido).

Las patentes de Estados Unidos 3.637.416 y
3.762.981 muestran, también epoxisilanos curados y estos ma-
teriales no son ni altamente resistentes a la abrasión ni
resistentes a los disolventes.

10 Los productos curados de la presente invención
tienen tanto una cadena de poliepóxido, como una cadena prin-
cipal de polisiloxano, dentro de la estructura del polímero.
La cadena y la cadena principal incluyen los respectivos ex-
tremos funcionales del epoxisilano. Los productos polímeros
15 reticulados de la presente invención muestran una excelen-
te resistencia a los disolventes frente al agua, al tolu-
eno, a la cetona, al octano y a otros diversos disolventes
orgánicos.

20 La presente invención supera muchas de las des-
ventajas de la técnica anterior.

Los recubrimientos utilizables en la práctica
de la presente invención son de curado rápido, altamente
resistentes a la abrasión, capaces de curar a la temperatura
ambiente y resistentes a los agentes de corrosión y a los
25 disolventes. La baja energía superficial de los recubrimien-
tos curados evita, además, la adherencia de material extra-
ño a la superficie. Estos recubrimientos pueden ser utili-
zados como recubrimientos protectores sobre una amplia diver-
sidad de sustratos, incluidos metales, vidrio, madera, ce-
30 rámica, materiales polímeros naturales y sintéticos, etc.

Los recubrimientos polímeros de la presente in-

1 vención comprenden, por lo menos 15% en peso de unidades de-
rivadas de, por lo menos, un silano, terminado por epóxido,
polimerizado en proximidad catalítica con una cantidad ca-
talíticamente activa de un catalizador alifático sulfónico
5 o alifático sulfonílico altamente fluorado. Los materiales
copolimerizables con los grupos epóxido y siloxano del si-
lano terminado por epóxido, pueden ser añadidos en cantida-
des de hasta un 85% en peso del sistema para modificar sus
propiedades, aunque conservando la resistencia a la abrasión
10 y a los disolventes. Se pueden añadir ciertas cargas, espe-
cialmente sílice, en porcentajes en peso del 50% y más, no
considerándose entonces, estos materiales en los porcenta-
jes en peso de las composiciones polímeras. Los recubrimien-
tos son de 0,1 a 500 micras, pero conservando preferiblemen-
15 te de 2 a 20 micras.

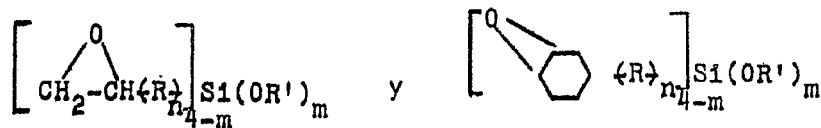
1.) SILANOS TERMINADOS POR EPOXIDO

Los silanos terminados por epóxido son compues-
20 tos o materiales que tienen grupos epóxido polimerizables
(preferiblemente terminales) y grupos silano polimerizables,
terminales, efectuándose el puenteamiento de estos grupos
mediante un enlace hidrocarbonado divalente, no hidroliza-
ble, alifático, aromático, o alifático y aromático, que pue-
25 de tener átomos de nitrógeno y/o oxígeno en la cadena de en-
lace. Los átomos de oxígeno, por ejemplo, estarían dentro
de la cadena, solamente como enlaces éter. Generalmente, co-
mo es bien sabido en la técnica, estas cadenas de enlace pue-
den estar sustituidas, puesto que estos substituyentes de
30 la cadena no afectan de una manera importante a la aptitud

1 funcional de los silanos terminados por epóxido para expe-
 2 rimentar las reacciones esenciales necesarias para la poli-
 3 merización a través de los grupos terminales siloxano o epó-
 4 xido. Ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes
 5 en las unidades de enlace o de puentamiento, son grupos ta-
 6 les como NO_2 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$, metóxi, halógeno, etc. En las
 7 fórmulas estructurales generales que aparecen dentro de es-
 8 ta memoria de la invención, va implicada tal sustitución de
 9 las unidades de puentamiento, a menos que se excluya espe-
 10 cíficamente mediante expresiones tales como "radical hidro-
 carbonado divalente no sustituido".

Ejemplos de silanos terminados por epóxido, pre-
 feridos, utilizables en la práctica de esta invención, son
 los compuestos de las fórmulas generales

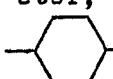
15



20

en las que R es un radical hidrocarbonado divalente, no hi-
 drolizable (con contenido alifático, aromático o alifático
 25 y aromático) de menos de 20 átomos de carbono, o un radical
 divalente de menos de 20 átomos de carbono, compuesto por
 átomos de C, H, N, S y O (estos átomos son los únicos áto-
 mos que pueden aparecer en la cadena principal de los radica-
 les divalentes), estando estos últimos en forma de enlaces
 30 éter. No pueden estar adyacentes dos heteroátomos dentro

1 de la cadena principal del radical hidrocarbonado divalente.
 Esta descripción define los radicales hidrocarbonados di-
 valentes para siloxanos terminados por epóxido en la prácti-
 ca de esta invención. El valor de n es de 0 a 1, R' es un
 5 radical hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de
 carbono, un radical acilo de menos de 10 átomos de carbono,
 o un radical de la fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$, en la que k es un
 entero de por lo menos 1, y Z es un radical hidrocarbonado
 alifático de menos de 10 átomos de carbono, o hidrógeno,
 10 m tiene valores de 1 a 3.

Las composiciones empleadas en esta invención
 pueden ser un epoxi-silano de la fórmula anterior, en la
 que R es cualquier radical hidrocarbonado divalente, tal como
 metileno, etileno, decaleno, fenileno, ciclohexileno, ciclo-
 15 pentileno, metilciclohexileno, 2-etilbutileno, y aleno, o
 un radical éter, tal como $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-$
 CH_2-CH_2- ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,

R' puede ser cualquier radical hidrocarbonado alifático de
 20 menos de 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, iso-
 propilo, butilo, vinilo, alcoholo, o cualquier radical aci-
 lo de menos de 10 átomos de carbono, tal como formilo, ace-
 tilo, propionilo, o cualquier radical de la fórmula
 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$, en la que k es un entero de por lo menos 1,
 25 por ejemplo 2, 5, y 8, y Z es hidrógeno o cualquier radi-
 cal hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de car-
 bono, tal como metilo, etilo, isopropilo, butilo, vinilo y
 alilo.

Además de cualquiera de los silanos anteriores,
 30 las composiciones de esta invención pueden ser cualquier hi

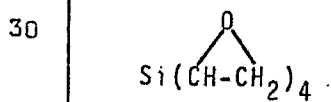
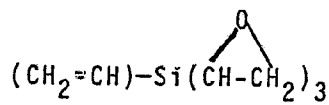
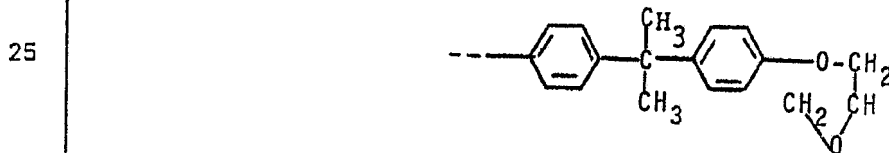
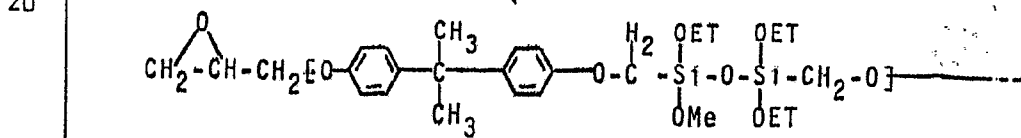
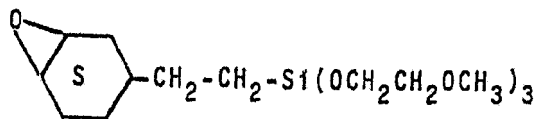
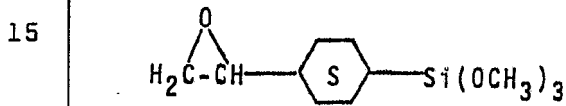
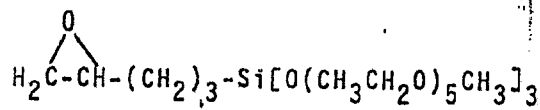
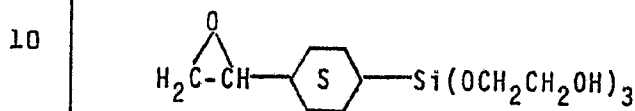
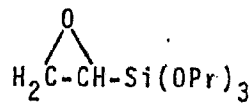
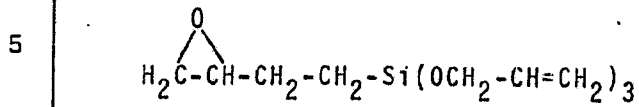
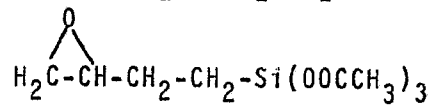
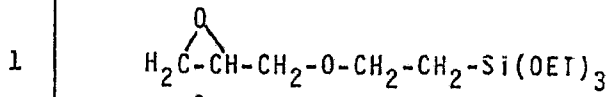
1 hidrolizado o condensado previo de dichos silanos. Estos hi-
2 drolizados pueden estar formados por hidrólisis parcial o
3 completa, de los grupos silano OR'. Por lo tanto, el térmi-
4 no condensado previo incluye los siloxanos en los que algu-
5 nos o todos los átomos de silicio, están unidos a través de
6 átomos de oxígeno. Los siguientes compuestos son ilustrati-
7 vos de algunos de los materiales utilizables en el procedi-
8 miento de esta invención, y no deben ser considerados como
9 limitadores de la invención, la cual se explica apropiada-
10 mente en lo que antecede:

15

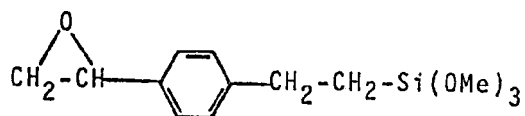
20

25

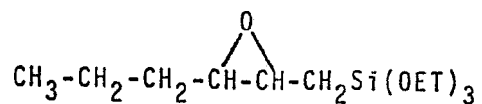
30



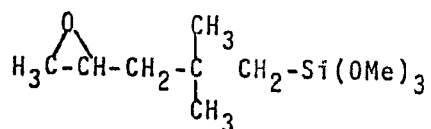
1



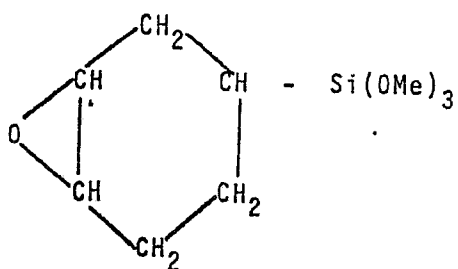
5



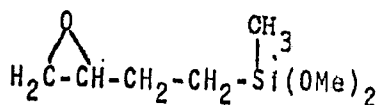
10



15



20



25

La preparación de la mayor parte de los compues
tos anteriores ha sido descrita en la patente de Estados
Unidos 3.131.161.

2) MODIFICADORES UTILIZABLES

30

El recubrimiento resistente a la abrasión, fun-

1 damental, de esta invención está formado a partir de un si-
lano terminado por epóxido, tal como los que se han ilustra-
do anteriormente, y un catalizador alifático sulfónico o
alifático sulfónico, altamente fluorado. Esta composición
5 básica, sin embargo, puede modificarse con una multitud de
otros copolímeros, aditivos y compuestos sensibles a la hume-
dad, que pueden formar una matriz compacta con los epoxi-
-silanos, para dar un recubrimiento resistente a la abrasión.
Algunos de estos modificadores incluyen:

- 10 a.) Compuestos sensibles a la humedad capaces de
formar una matriz compacta con los epoxi-
-silanos.

Estos incluyen compuestos con la fórmula general
 $R_m(OR')_n$ en la que M es Si, Al, Zr o Ti, R es un grupo hi-
15 drocarbonado de menos de 10 átomos de carbono, o un grupo
compuesto por hidrógeno carbono y oxígeno, de menos de 20
átomos de carbono. R' es un grupo alcohol o acilo, de me-
nos de 10 átomos de carbono, m tiene valores de 0, 1, 2 y 3,
y n es, correspondientemente, 4, 3, 2 ó 1. Estos compuestos
20 pueden ser utilizados en una forma de condensado previo o,
en algunos casos, en forma monómera. Estos compuestos for-
man una matriz compacta con los epoxisilanos, para dar re-
cubrimientos resistentes a la abrasión. Los siguientes com-
puestos son ilustrativos del tipo de materiales sensibles
25 a la humedad, que pueden ser utilizados en el procedimiento
de esta invención:

1 Si(OET)₄, CH₃Si(OET)₃, (CH₃)₂Si(OET)₂, (CH₃)₃Si(OET),
 (CH₃SCH₂CH₂)₃-SiOC₂H₅, C₆H₅Si(OET)₃, CH₂=CHSi(OAC)₃,
 (C₆H₅CH₂SCH₂CH₂)₂Si(OMe)₂, CH₃C₆H₅SCH₂(CH₃)CH Si(OC₂H₅)₃,
 5 CH₂=CHCOO(CH₂)₃ Si(OCH)₃, CH₂=CH(C₂H₅)COOCH₂ Si(OC₂H₅)₃,
 (C₄H₉O)₄ Ti, Ti(OC₃H₇)₄, Al(OC₄H₉)₃, (C₂H₅)₂ Al(OC₂H₅),
 (C₃H₇O)₄Zr.

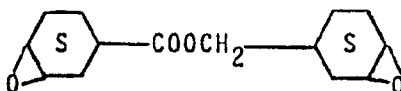
10

b.) Otros monómeros

Los catalizadores de disulfonas funcionan de la mejor manera sobre compuestos catiónicamente polimerizables y, por lo tanto, los otros materiales copolimerizables más útiles en el procedimiento de esta invención, son aquellos en los que el comonomero es capaz de polimerización catiónica, tales como estireno, metil-estireno, amidas vinílicas y éteres vinílicos. Sin embargo, los mejores compuestos son los compuestos epóxido, tales como el éter de 1,4-butanodiol-diglicidilo, el éter diglicidílico de bisfenol

20

A, y



25

Estos compuestos pueden ser copolimerizados con el silano terminado por epóxido, y un compuesto sensible a la humedad que contiene Si, Al, Ti o Zr. En general, todos los compuestos que pueden ser copolimerizados con una sustancia con funciones epóxido o silano, son utilizables en el procedi-

30

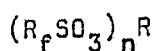
1 miento de esta invención.

c.) Aditivos

5 Al sistema fundamental de resina se pueden añadir, para obtener las propiedades deseadas, diversos aditivos tales como colorantes, metales finamente divididos, óxidos metálicos, materiales conductores, agentes de nivelación, agentes de regulación de la fluidez, absorbedores de rayos ultravioleta, materiales que producen un efecto deter-
10 minado, tales como partículas magnéticas, y muchos otros materiales específicos que sirven para una finalidad dada. Sin embargo, existe una limitación, consistente en que los aditivos no pueden ser materiales básicos que neutralicen el catalizador de disulfona y hagan más lenta la velocidad de
15 reacción, de una manera significativa.

3.) Catalizador

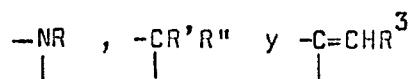
Los catalizadores utilizables de acuerdo con los aspectos más generales de la presente invención, son
20 compuestos alifático sulfónicos y alifático sulfonílicos, altamente fluorados. Los materiales sulfónicos se definen como un ácido alifático sulfónico, altamente fluorado, o una sal del mismo. Los materiales sulfonílicos se definen como un compuesto que contiene dos grupos alifático sulfo-
25 nilo, altamente fluorado, unidos directamente a una imida o metileno (por ejemplo, -NR'- o -CR'R"). Los materiales sulfónicos pueden estar representados, parcialmente por la fórmula



30

1 en la que R es hidrógeno, catión amonio o catión metálico,
y n es la valencia de R.

Los catalizadores sulfonílicos pueden estar re-
presentados, parcialmente, por la formula $(R_fSO_2)-Q(SO_2R'_f)$,
5 en la que Q es un radical divalente seleccionado de entre



10 en las que R'' está seleccionada de entre hidrógeno, cloro,
bromo, yodo, R_fSO_2- , alqueno de 3 a 4 átomos de carbono,
alcohol de 1 a 20 átomos de carbono (preferiblemente de
1 a 4), arilo de 1 a 20 átomos de carbono (preferiblemente
hasta 10 y, por ejemplo, fenilo, naftilo, piridilo, benzo-
15 tienilo, etc.), y alcarilo de 7 a 20 átomos de carbono (pre-
feriblemente hasta 10), R' está seleccionado de entre hidró-
geno, cloro, bromo, yodo, cationes amonio o cationes metá-
licos, y R³ es H, alqueno (3 a 4 átomos de carbono) o ari-
lo de hasta 20 átomos de carbono.

20 Los catalizadores en los que el átomo de nitró-
geno o de carbono unido al grupo alifático altamente fluora-
do (preferiblemente alcohol), tiene un átomo de hidrógeno
unido, son catalizadores activos. Los que no tienen ningún
átomo de hidrógeno, son catalizadores latentes y pueden ser
25 activados mediante calor, ácidos, agentes de quelación o
combinaciones de los mismos, como se ilustra más adelante.

Los metales utilizables en las definiciones an-
teriores incluyen, esencialmente, todos los metales. Todos
los metales, incluso los de la columna del aluminio, germa-
nio, antimonio y polonio de la tabla periódica de los ele-
30

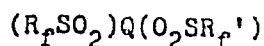
1 mentos, y los situados a la izquierda de éstos así como los
metales de las tierras raras, pueden funcionar en la prácti-
ca de esta invención. Los metales de los grupos Ia y IIa de-
ben ser activados mediante ácidos y calor o agentes de que-
5 lación y calor, pero pueden ejercer una función. Se propor-
cionan ejemplos de muchos metales, incluido el lantano, pa-
ra demostrar que todos los metales sirven, aunque algunos
de ellos no serían comercialmente utilizables, debido a su
precio. Preferiblemente, se excluirían de estos metales los
10 elementos 59 a 63, 65 a 71 y aquellos situados por encima
del 89.

De acuerdo con la tabla periódica de la publi-
cación Advanced Organic Chemistry, Cotton and Wilkinson,
2ª edición, Interscience publishers, 1966, los metales más
15 preferidos serían los de los grupos Ia, IIa, VIa, VIII, Ib,
IIb, IVb y Vb, y el lantano, titanio, circonio, cromo, mo-
libdeno, manganeso, cesio y gadolinio, por consideraciones
económicas.

En la práctica de esta invención, R_f y R'_f es-
20 tán definidos, independientemente, por el radical alifático
altamente fluorado, el cual abarca radicales alifáticos,
fluorados, saturados, monovalentes, que tienen de 1 a 20 áto-
mos de carbono. La cadena principal del radical puede ser
recta, ramificada o, si es suficientemente larga, (por ejem-
25 plo, de por lo menos 3 ó 5 átomos), cicloalifática y puede
estar interrumpida por átomos de oxígeno divalente o por
átomos de nitrógeno trivalentes unidos solamente a átomos de
carbono. Preferiblemente, la cadena del radical alifático
fluorado no contiene más de un heteroátomo, es decir, nitro-
30 geno u oxígeno, por cada 2 átomos de carbono de la cadena

1 fundamental. Se prefiere un grupo totalmente fluorado, pero
 puede haber presentes átomos de hidrógeno o de cloro, como
 sustituyentes en el radical alifático fluorado, siempre que
 no haya presente más de un átomo de cualquiera de estos dos,
 5 en el radical, por cada átomo de carbono. Preferiblemente,
 el radical fluoroalifático es un radical perfluoroalcoholo
 saturado, que tiene una cadena fundamental que es recta o
 ramificada, y tiene una fórmula $C_x F_{2x+1}$ en la que x tie-
 ne el valor de 1 a 18.


10 Los catalizadores activos preferidos de esta
 invención, son aquellos compuestos que tienen la fórmula



15 en la que R_f y R_f' son, independientemente, un grupo alcoholo
 altamente fluorado, y Q es un radical divalente seleccio-
 nado de entre -NH- y -CHR-, donde R está seleccionado de
 entre Br, Cl, I, H, grupos alcoholo de 1 a 20 átomos de car-
 20 bono (preferiblemente, de 1 a 4) alqueno de 3 a 4 átomos
 de carbono, arilo o aralcoholo de hasta 20 átomos de carbo-
 no (preferiblemente de hasta 10), o $R'X$, donde R' es un
 grupo alcoholeno de hasta 20 átomos de carbono (preferible-
 mente, de 1 a 4) y X es H, Br, Cl, I, $-O_2 SR_f$,
 25 $-CH(O_2 SR_f)_2$, $-CH-(CH_2)_n -COOR^4$, o $-CY(COOR^2)_2$
 Br

30 en las que R^4 es H o alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono,

1 y n es de 0 a 8, y en las que R² es alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilalcoholo, cuyo grupo alcoholo tiene de 1 a 4 átomos de carbono e Y es H, Br, Cl, I o NO₂.

5 El catión amonio, tal como se utiliza en la presente invención, se define como cationes de amoníaco, de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. El alcoholo, arilo, alcoholarilo, etc., tal como se utiliza en la presente invención (excluyendo los grupos de tipo R_f tal como se han definido en cualquier lugar de esta memoria) incluyen grupos substituidos sencillos tales como los que se reconocen en la técnica como equivalente funcional de los grupos (por ejemplo, -CH₂CH₂CH₂Cl; SO₃-)

en cuanto se refiere a su función en la presente invención.

15 Acidos bis(perfluoroalcohol sulfonílicos) protónicos ilustrativos son:

Bis(trifluorometilsulfonil)metano; tris(trifluorometilsulfonil)metano; bis(trifluorometilsulfonil)imida; bis(trifluorometilsulfonil)clorometano; bis(trifluorometilsulfonil)fenilmetano; bis(perfluorobutilsulfonil)metano; bis(perfluorobutilsulfonil)imida; perfluorobutiltrifluorometilmetano; perfluorobutiltrifluorometilimida; ácido trifluorometilsulfónico; ácido perfluorobutilsulfónico; ácido perfluorooctilsulfónico; 6,6-bis(perfluorometil-sulfonil)-4-
 20 -bromohexanoato de etilo; 4,4-bis(perfluorometil-sulfonil)-2-carboxi-2-bromobutanoato de metilo; 4,4-bis(perfluorometil-sulfonil)-2-carboetoxi-2-nitrobutanato de etilo; 1,1,2,2-
 25 -tetra(trifluorometilsulfonil)etano; bis(trifluorometilsulfonil)imida; bis(trifluorometilsulfonil)-clorometano; bis(trifluorometilsulfonil)fenilmetano; bis(perfluorobutilsulfonil)

30

1 metano; bis(perfluorobutilsulfonil)imida; perfluorobutiltri-
fluorometilmetano; perfluorobutiltrifluorometilimida; ácido
trifluorometilsulfónico; ácido perfluorobutilsulfónico; áci-
do perfluorooctilsulfónico; 6,6-bis(perfluorometil-sulfonil)-
5 -4-bromohexanoato de etilo; 4,4-bis(perfluorometil-sulfonil)-
-2-carboxi-2-bromobutanoato de metilo; 4,4-bis(perfluorometil-
sulfonil)-2-carboetoxi-2-nitrobutanato de etilo; 1,1,2,2-
-tetra(trifluorometilsulfonil)etano.

La selección de uno de los más preferidos cata-
10 lizadores de perfluoroalcohilsulfonilmetano, depende de la
composición monómera particular en la que el catalizador ha
de ser utilizada, y de la aplicación para la que ha de em-
plearse la composición.

Aunque su uso no es necesario en las composi-
15 ciones de la invención para llevar a efecto un curado de
los recubrimientos de la composición, es preferible, frecuen-
temente, incluir, además de los catalizadores de ácido fluo-
roalcohilsulfonílico, protónicos, entre aproximadamente
0,01 y 5 por ciento y, preferiblemente, entre aproxima-da-
20 mente 0,1 y 2%, de un segundo catalizador de siloxano de
hidrólisis y condensación. Como se ilustra en los ejemplos,
alguna de tales combinaciones de catalizadores, proporciona
efectos sinérgicos, que permiten una mayor velocidad de cu-
rado que la que puede obtenerse mediante el catalizador de
25 ácido fluoroalcohilsulfonílico, protónico, sólo. Tales ca-
talizadores de siloxano, de hidrólisis y condensación, son
muy conocidos e incluyen, entre otros, compuestos de orga-
noestaño (véase la patente de Estados Unidos 3.664.997),
tal como óxidos de bis(acetoxidibutilestaño), óxido de
30 bis/dibutil(hexiloxi)estaño, hidróxido de fenilbutoxiesta-

1 ño, y similares; sales metálicas (véase la patente de los
Estados Unidos 3.719.635 y 3.772.240), tales como 2-etilhe-
xato de plomo, dilaurato de dibutil-estaño, naftenato de
5 zinc, octoato de circonio, titanato de tetrafenilo, y si-
milares; compuestos de organo-estaño que contienen azufre
(véase la patente de Estados Unidos 3.499.870), tales como
 $(C_4H_9)_2Sn \overline{SCH_2COOC_4H_9} \overline{2}$ y similares; otros catalizadores,
tales como los que se describen en la patente de Estados
10 Unidos 3.433.758 (compuestos de vanadio); 3.474.069 (alcó-
xidos y quelatos de circonio; 3.474.070 (alcóxidos férric-
cos); 3.491.054 (alcóxidos de aluminio); 3.689.454 (quela-
tos y alcóxidos de titanio; 3.714.212 (compuestos de cobal-
to-platino); etc. Se pueden añadir catalizadores epóxidos,
pero no se observa ninguna mejora significativa.

15 La resistencia a la abrasión, tal como se uti-
liza aquí, se expresa como porcentaje de enturbiamiento pro-
ducido sobre una muestra de recubrimiento curado sobre una
película de poliéster, incoloro, transparente de 100 micras,
por el método de ensayo de la caída de arena, para deter-
20 minar la resistencia a la abrasión. De acuerdo con este pro-
cedimiento, que es el mismo que el de la norma ASTM D969-51
(aprobada de nuevo 1972), con la modificación de que la
plataforma de la probeta se hace girar a 60 revoluciones por
minuto aproximadamente, durante el ensayo. Seguidamente, se
25 mide el porcentaje de enturbiamiento producido en la probeta,
utilizando un medidor de enturbiamiento Gardner (fabricado por
Gardner Laboratory Inc., Bethesda, Maryland) de acuerdo con la norma
ASTM D1003-64 (procedimiento A) (Aprobada de nuevo 1970). En algunos casos, se determina, tam-
30 bién, la resistencia de las muestras a la acción abrasiva

1 de la lana de acero.

Substrato

5 Los recubrimientos resistentes a la abrasión de la presente invención, se utilizan de la mejor manera, como recubrimientos sobre un substrato. Los materiales que son aptos para proporcionar efectos utilizables, pero que no tienen una satisfactoria resistencia a la abrasión, pueden ser mejorados por la adición de recubrimientos de acuerdo
10 con la presente invención. Especialmente, aquellos materiales que hasta ahora no habían sido recubiertos con gran éxito para mejorar su resistencia, debido a la sensibilidad al calor (bajo punto de fusión, destrucción de materiales inestables frente al calor, etc) pueden ser mejorados fácilmente de acuerdo con la presente invención, debido a la aptitud de las presentes composiciones para unirse, con un cura
15 do esencialmente a la temperatura ambiente.

Los substratos sólidos que pueden ser recubiertos son las superficies de fibras, láminas y objetos sólidos con forma. Entre los substratos sólidos particularmente utilizables de acuerdo con la presente invención, están los materiales cerámicos (por ejemplo, materiales laminares y fibras de cerámica vitrificada), metales (por ejemplo, láminas, fibras, aluminio, hierro, plata, cromo y otros
20 metales), óxidos metálicos, resinas termoplásticas (por ejemplo, poliésteres, poliamidas, poliolefinas, policarbonatos, resinas acrílicas, poli(cloruro de vinilo), acetato-butirato de celulosa, etc.), resinas termoendurecibles, (por ejemplo, resinas epoxídicas, polisilanos, polisiloxanos, etc.)
30 papel, madera, resinas naturales (por ejemplo caucho, gela-

1 tina) y, en general, cualquier superficie sólida que necesi-
te protección contra la abrasión.

5 Cuando el substrato no es naturalmente adheren-
te con las composiciones de la presente invención, se pueden
utilizar imprimaciones sobre el substrato. En la técnica se
conocen muchas imprimaciones y su finalidad es proporcionar
una capa a la cual se adhiere el recubrimiento más fácilmen-
te que a la superficie original del substrato. Por ejemplo,
10 en la técnica fotográfica, las imprimaciones se utilizan,
generalmente, sobre la base de poli(tereftalato de etile-
no), para mejorar la adherencia de las capas subsiguientes
a aquella. Tales imprimaciones, y otras imprimaciones cono-
cidas, serían utilizables en la práctica de la presente in-
vención.

15 Puede tratarse la propia superficie del substra-
to para mejorar la adherencia, tal como por abrasión o por
descarga en corona, para aumentar la unión a aquélla de la
capa resistente a la abrasión.

20 Un gran número de imprimaciones pueden encon-
trar utilidad en la práctica de esta invención y no afectan
la proporción del recubrimiento superior resistente a la
abrasión. Sin embargo, algunas de las más útiles, son las
imprimaciones de base acrílica, tales como terpolímeros de
25 metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, y metacriilo-
xipropiltrimetoxisilano, disueltos en disolventes apropia-
dos. La proporción de los componentes del terpolímero puede
variar en un amplio margen, para alcanzar las propiedades
fundamentales óptimas para un substrato dado. Esta impri-
mación, cuando se utiliza en disolventes apropiados, tales
30 como acetato de isopropilo, isopropanol, mezclas de tolueno

1 y metanol, u otros disolventes mixtos, encuentran utilidad
para imprimir una diversidad de substratos; tales como po-
licarbonatos, poli(metacrilatos de metilo), acetato-butira-
5 to de celulosa, poliestireno, aluminio, poli(cloruro de vi-
nilo), emulsiones de halogenuro de plata-gelatina, y una
multitud de otros substratos orgánicos e inorgánicos. En
tanto en cuanto se refiere al poliéster, las mejores imprima-
ciones son el óxido de titanio-sílice, o el poli(cloruro
de vinilideno). También pueden encontrar utilidad como im-
10 primaciones para el recubrimiento de la invención, una mul-
titud de otras imprimaciones comerciales, tales como diver-
sos uretenos alifáticos o aromáticos, caprolactonas, epó-
xidos y siloxanos.

15 En los siguientes ejemplos que ilustran adicio-
nalmente la invención, los condensados previos de silano
pueden ser incluidos dentro de la definición, siendo sila-
nos que tienen substituyentes epóxido polimerizables en la
molécula.

Ejemplo 1.

20 Se preparó el condensado previo de tetraetoxisi-
lano añadiendo 86,4 g de alcohol que contenían 86,4 g de
agua y unas gotas de HCl 0,1 N, a 333 g de tetraetoxisilano
en 333 g de etanol. La solución resultante se calentó duran-
25 te una hora a 78°C, a reflujo, en un matraz de destilación
y, seguidamente, durante aproximadamente 3 horas, a una tem-
peratura de 80°C medida dentro del matraz de destilación.
El residuo de destilación se diluyó con un peso igual de
30 acetona. Se prepararon concentrados previos de otros modifi-
cadores sensibles a la humedad, de acuerdo con este procedi-

1 miento, sustituyendo el tetraetoxisilano por una cantidad
equivalente de otro modificador. Este es el material A.

EJEMPLO 2

5 Se preparó el condensado previo de 3(2,3-epoxi)-
propoxidietoxisilano, mezclando en un equipo de matraz para
destilación, 16,5 g de 3(2,3-epoxi)propoxitrimetoxisilano en
16,5 g de etanol, 8,0 g de agua en 8 g de etanol, y una go-
ta de HCl 0,1 N. El matraz se calentó para expulsar los
10 volátiles por destilación, hasta una temperatura de 80°C
medida en el matraz, el residuo se enfrió y se diluyó a un
50% de condensado previo, con acetona o con otros disolven-
tes orgánicos. De una manera similar, se prepararon conden-
sados previos de otros silanos terminados por epóxido, subs-
15 tituyendo al 3(2,3-epoxi)propoxitrimetoxisilano por una can-
tidad equivalente del silano terminado por epóxido, apropia-
do.

20

25

30

EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REAC- CIONANTE	TRATAMIENTO	% de ENTURBIAMIENTO
3	100 g B	2,5 (a)	300 g A	5 min. 20°C.	Libre de pega Josisdad
4	10 g C	0,5 g (b)		3 días 20-25°C. (temperatura ambiente)	3
5	10 g C	0,1 g (b)		15 min. 90°C	8,7
6	10 g condensado previo C	0,1 g (c)		3 días a la temperatura ambiente	8,8
7	10 g C	0,2 g (d)	10 g A	15 min. 90°C	6,8
8	10 g condensado previo C	0,2 g (d) + 0,04 g (h)	10 g A	3 días a la temperatura ambiente	7,1
9	10 g condensado previo C	0,2 g (e)	10 g A	30 min. 50°C.	5,9
10	10 g condensado previo C	0,2 g (f)	10 g A	10 min. 90°C	3,9
11	10 g condensado previo C	0,2 g (d) + 0,04 g (h)	40 g A	3 días a la temperatura ambiente	2,6
12	10 g condensado previo C	0,2 g (e) + 0,04 g (h)	10 g A 20 g A 30 g A 40 g A	3 días a la temperatura ambiente	5,2
				3 días a la temperatura ambiente	4,0
				3 días a la temperatura ambiente	9,8
				3 días a la temperatura ambiente	3,0
				3 días a la temperatura ambiente	2,5 - 7,0%

1

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO ⁽ⁱ⁾	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REAC- CIONANTE(S)	TRATAM
3	100 g B	2,5 (a)	300 g A	5 min. 20°C. 3 días 20-25
4	10 g C	0,5 g (b)		15 min. 90°C 3 días a la
5	10 g C	0,1 g (b)		15 min. 90°C 3 días a la
6	10 g condensado previo C	0,1 g (c)		30 min. 50°C
7	10 g C	0,2 g (d)	10 g A	10 min. 90°C
8	10 g condensado previo C	0,2 g (d) + 0,04 g (h)	10 g A	10 min. 90°C 3 días a la
9	10 g condensado previo C	0,2 g (e)	10 g A	3 días a la
10	10 g condensado previo C	0,2 g (f)	10 g A	3 días a la
11	10 g condensado previo C	0,2 g (d) + 0,04 g (h)	40 g A	3 días a la
12	10 g condensado previo C	0,2 g (a) + 0,04 g (h)	10 g A 20 g A 30 g A 40 g A	3 días a la

15036

Hoja núm.

-REAC- ONANTE(S)	TRATAMIENTO	% de ENTURBIAMIENTO
100 g A	5 min. 20°C.	Libre de pegajosidad
	3 días 20-25°C. (temperatura ambiente)	3
	15 min. 90°C	8,7
	3 días a la temperatura ambiente	8,8
	15 min. 90°C	6,8
	3 días a la temperatura ambiente	7,1
	30 min. 50°C.	5,9
g A	10 min. 90°C.	3,9
g A	10 min. 90°C	2,6
	3 días a la temperatura ambiente	5,2
g A	3 días a la temperatura ambiente	4,0
g A	3 días a la temperatura ambiente	9,8
g A	3 días a la temperatura ambiente	3,0
g A g A g A g A	3 días a la temperatura ambiente	2,5 - 7,0%

1

EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAMIENTO	% DE ENTURBIA MIENTO
13	10 g Condensado previo C	0,1 g (g) + 0,02 g (h)	10 g A	3 días a la temperatura ambiente	4,0
14	10 g condensado previo C	0,15 g (b) + 0,06 g (h)	5 g condensado pre vio E	30 min. 90°C.	2,0
15	10 g condensado previo C	0,12 g (b) 0,06 g (h)	2 g condensado pre vio E	30 min. 90°C.	8,8
16	10 g condensado previo C	0,11 g (b) 0,06 g (h)	1 g F	30 min. 90°C.	8,8
17	10 g condensado previo C	0,12 (b)	2 g condensado pre vio G	30 min. 90°C.	8,9
18	10 g C	0,11 (b) 0,04 (h)	1 g condensado pre vio E	30 min. 90°C.	7,0
19	10 g C	0,12 g (b) 0,06 g (h)	2 g condensado pre vio F	3 días a la temperatura ambiente	9,3
20	10 g condensado previo C	0,2 g (b)	10 g H	30 min. 90°C.	4,3
21	10 g condensado previo C	0,5 g (b)	4 g H	30 min. 90°C.	6,0
22	10 g C	0,4 g (b) 0,16 g (h)	10 g H	30 min. 90°C.	7,8
23	10 g C	0,4 g (b) 0,16 g (h)	10 g I	30 min. 90°C.	12,9
24	10 g C	0,05 g (b)	1 g. Ti(O ₂ H ₇) ₄	30 min. 90°C. 24 horas a la temperatura ambiente	7,7 12,8

30

	(i) EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)
1	13	10 g Condensado previo C	0,1 g (g) + 0,02 g (h)	10 g A
5	14	10 g condensado previo C	0,15 g (b) + 0,06 g (h)	5 g condensado p: vio D
	15	10 g condensado previo C	0,12 g (b) 0,06 g (h)	2 g condensado p: vio E
10	16	10 g condensado previo C	0,11 g (b) 0,06 g (h)	1 g F
	17	10 g condensado previo C	0,12 (b)	2 g condensado p: vio G
15	18	10 g C	0,11 (b) 0,04 (h)	1 g condensado p: vio E
	19	10 g C	0,12 g (b) 0,06 g (h)	2 g condensado p: vio F
	20	10 g condensado previo C	0,2 g (b)	10 g H
20	21	10 g condensado previo C	0,5 g (b)	4 g H
	22	10 g C	0,4 g (b) 0,16 g (h)	10 g H
25	23	10 g C	0,4 g (b) 0,16 g (h)	10 g I
	24	10 g C	0,05 g (b)	1 g. $Ti(OC_3H_7)_4$
30				

CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAMIENTO	§ DE ENTURBIA MIENTO
10 g A	3 días a la temperatura ambiente	4,0
5 g condensado pre vio D	30 min. 90°C.	2,0
2 g condensado pre vio E	30 min. 90°C.	8,8
1 g F	30 min. 90°C.	8,8
2 g condensado pre vio G	30 min. 90°C.	8,9
1 g condensado pre vio E	30 min. 90°C.	7,0
2 g condensado pre vio F	3 días a la temperatura ambiente	9,3
10 g H	30 min. 90°C.	4,3
4 g H	30 min. 90°C.	6,0
10 g H	30 min. 90°C.	7,8
10 g I	30 min. 90°C.	12,9
1 g.	30 min. 90°C.	7,7
$Ti(OC_3H_7)_4$	24 horas a la temperatura ambiente	12,8

	EJEMPLO (i)	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAMIENTO	% de ENTURBIAMEN- TO
1	25	10 g C	0,05 g (i)		30 min. 90°C	pegajoso
5	26		0,10 g (i)			pegajoso
	27		0,50 g (i)			cauchoide
	28		1,00 g (i)			cauchoide
	29	10 g C	0,05 g (i)		3 días a la temperatura ambiente	pegajoso
	30		0,10 g (i)			pegajoso
10	31		0,50 g (i)			cauchoide
	32		1,00 g (i)			cauchoide
	33	10 g condensado pre- vio C	0,50 g (i)		30 min. 90°C.	cauchoide
15	34	10 g condensado pre- vio C	0,50 g (i)		3 días a la temperatura ambiente	cauchoide
	35	11,4 g C (ii)	0,10 g (j)		3 días a la temperatura ambiente	7,5
	36		0,10 g (k)			
20	37		0,10 g (l)			
	38		0,10 g (m)			
	39		0,10 g (n)			
	40		0,10 g (o)			
	41		0,10 g (p)			
25	42	10 g J	0,1 g (d)	10 g A	3 días a la temperatura ambiente	20,3
	43	10 g J	0,5 g (d)	10 g A		8,6
	44	10 g J	1,0 g (d)	10 g A	3 días a la temperatura ambiente	4,6
	45	10 g J	2,0 g (d)	10 g A		5,1
	46	10 g J	5,0 g (d)	10 g A		6,4
30	47	10 g K (ii)	0,15 g (q)		24 horas a la temperatura ambiente	8,0
	48	10 g L (ii)	0,20 g (b)		24 horas a la temperatura ambiente	7,4

(i) todas las composiciones recubiertas con 4,9 micras sobre polieuter imprimado.

(ii) en acetato de etilo.

	EJEMPLO ⁽ⁱ⁾	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAN
1	25	10 g C	0,05 g (i)		30 min. 90
5	26		0,10 g (i)		
	27		0,50 g (i)		
	28		1,00 g (i)		
	29	10 g C	0,05 g (i)		3 días a 1
	30		0,10 g (i)		
10	31		0,50 g (i)		
	32		1,00 g (i)		
	33	10 g condensado pre- vio C	0,50 g (i)		30 min. 90
15	34	10 g condensado pre- vio C	0,50 g (i)		3 días a 1
	35	11,4 g C (ii)	0,10 g (j)		3 días a 1
	36		0,10 g (k)		
20	37		0,10 g (l)		
	38		0,10 g (m)		
	39		0,10 g (n)		
	40		0,10 g (o)		
	41		0,10 g (p)		
25	42	10 g J	0,1 g (d)	10 g A	3 días a 1
	43	10 g J	0,5 g (d)	10 g A	
	44	10 g J	1,0 g (d)	10 g A	3 días a 1
	45	10 g J	2,0 g (d)	10 g A	
	46	10 g J	5,0 g (d)	10 g A	
30	47	10 g K (ii)	0,15 g (q)		24 horas a
	48	10 g L (ii)	0,20 g (b)		24 horas a

(i) todas las composiciones recubiertas con 4,9 micras sobre poliéster imprimado.

(ii) en acetato de etilo.

ACCIO- (S)	TRATAMIENTO	% de ENTURBIAMIENTO
	30 min. 90°C	pegajoso pegajoso cauchoide cauchoide
	3 días a la temperatura ambiente	pegajoso pegajoso cauchoide cauchoide
	30 min. 90°C.	cauchoide
	3 días a la temperatura ambiente	cauchoide
	3 días a la temperatura ambiente	7,5
A	3 días a la temperatura ambiente	20,3
A		8,6
A	3 días a la temperatura ambiente	4,6
A		5,1
A		6,4
	24 horas a la temperatura ambiente	8,0
	24 horas a la temperatura ambiente	7,4
is sobre		

(i) EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAMIENTO	Inicial	% de ENTURBIAMIE- TO
49	10 g M	0,50 g (q)		8 horas a la tempera- tura ambiente		en todos los ca- sos se formó pe- lícula dura y lí- bre de pegajosi- dad
50		0,50 g (k)				
51		0,50 g (f)				
52		0,50 g (d)				
53		0,50 g (g)				
54		0,50 g (b)				
55		0,50 g (e)				
56		0,50 g (a)				
57		0,50 g (j)				
58		0,50 g (l)				
59		0,50 g (n)				
60	10 g M	0,50 g (m)		30 min. 90°C.	0,3	2,2
61	10 g B (ii) solución al 40% en peso				0,2	2,7
62		1% (r)			0,2	5,0
63		1% (s)		60 min. 90°C. y 30 min. 120°C.		6,7 6,9 10,3 9,2 12,6 22,7 10,0 (iii) 15,4 (iii) 8,9 (iii)
64	100 g B	5% (u)				
65	solución al	5% (v)				
66	40% en peso	5% (w)				
67		5% (x)				
68		5% (y)				
69		5% (z)				
70		5% (aa)				
71		5% (bb)				
72		5% (cc)				
73		5% (dd)		pegajoso pegajoso	3,9	
74		5% (ee)				
75		3% (dd) y 3% (ff)				

(iii) Resistencia a la abrasión con lana de acero, 500 ciclos
2,3 Kg.

	(i) EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO- NANTE(S)	TRATAMI
1					
5	49	10 g M	0,50 g (q)		8 horas a
	50		0,50 g (k)		tura ambien
	51		0,50 g (f)		"
	52		0,50 g (d)		
	53		0,50 g (g)		
	54		0,50 g (b)		
10	55		0,50 g (e)		
	56		0,50 g (a)		
	57		0,50 g (j)		
	58		0,50 g (l)		
	59		0,50 g (n)		
15	60	10 g M	0,50 g (m)		
	61	10 g B (ii) solución al 40% en peso	1% (r)		30 min. 90
	62		1% (s)		
	63		1% (t)		
20	64	100 g B	5% (u)		60 min. 90
	65	solución al	5% (v)		y
	66	40% en peso	5% (w)		30 min. 12
	67		5% (x)		
25	68		5% (y)		
	69		5% (z)		
	70		5% (aa)		
	71		5% (bb)		
	72		5% (cc)		
30	73		5% (dd)		
	74		5% (ee)		
	75		3% (dd) y 3% (ff)		

(iii) Resistencia a la abrasión con lana de acero, 500 ciclos
2,3 Kg.

REACCIO- TE(S)	TRATAMIENTO	Inicial	% de ENTURBIAMIEN- TO
	8 horas a la tempera- tura ambiente		en todos los ca- sos se formó pe- lícula dura y li- bre de pegajosi- dad
	30 min. 90°C.	0,3 0,2 0,2	2,2 2,7 5,0
	60 min. 90°C. y 30 min. 120°C.	pegajoso pegajoso	6,7 6,9 10,3 9,2 12,6 22,7 10,0 (iii) 15,4 (iii) 8,9 (iii) 3,9
300 ciclos			

EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIONANTE(S)	TRATAMIENTO	% de ENTUR- BIAMIENTO
76	10 g B (ii) solución al 40% en peso	3% (ee) y 3% (ff)		60 min. 90°C. y 30 min. 120°C.	10,9
77	10 h B (iii) 40%	3% (gg) y 3% (ee)		30 min. 120°C	4,6
78	10 g B hidrolizado 60%	0,2 g (hh)		16 horas a la tem- peratura ambiente	7,6
79	10 g C	0,1 g (d)	100 g condensado previo III	72 horas a la tem- peratura ambiente	6,3

(iii) Resistencia a la abrasión con lana de acero, 500 ci-
clos, 2,3 Kg.

1

(i) EJEMPLO	EPOXISILANO(S)	CATALIZADOR(ES)	CO-REACCIO
76	10 g B (ii) solución al 40% en peso	3% (ee) y 3% (ff)	
77	10 h B (iii) 40%	3% (gg) y 3% (ee)	
78	10 g B hidrolizado 60%	0,2 g (hh)	
79	10 g C	0,1 g (d)	100 g condensado

5

10

15

20

25






30

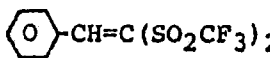

(iii) Resistencia a la abrasión con lana de acero, 500 ciclos, 2,3 Kg.

Hoja núm.

CO-REACCIONANTE(S)	TRATAMIENTO	% de ENTURBIAMIENTO
	60 min. 90°C. y 30 min. 120°C.	10,9
	30 min. 120°C	4,6
	16 horas a la temperatura ambiente	7,6
100 g condensado previo M	72 horas a la temperatura ambiente	6,3

1 Ciertos materiales se utilizan repetidamen-
te en los siguientes ejemplos. Por razones de conveniencia
de presentación de los ejemplos en forma de tabla, estos
materiales serán representados por los siguientes símbolos:

- 5
- A Condensado previo de M (a) $C_4F_9SO_2NHCF_3SO_2$
- B Condensado previo de C (b) $(CF_3SO_2)_2CHCH_2C-(COOC_2H_5)_2$
|
Br
- 10 C - $CH_2-CH-CH_2-O-(CH_2)_3Si(OMe)_3$ (c) $(CF_3SO_2)_2CH-CH_2CH(COOC_2H_5)_2$
- D $CH_3Si(OEt)_3$ (d) $(CF_3SO_2)_2CHBr$
- E - $Si(OEt)_3$ (e) $(CF_3SO_2)_2CHCH_2C(COOEt)_2$
|
NO₂
- 15 F $CH_2=CH-Si(OEt)_3$ (f) $(CF_3SO_2)_2CHCl$
- G $CH_3Si(OEt)_3$ (g) $(CF_3SO_2)_2CHCH_2CH(CF_3SO_2)_2$
- H 1,4-butanodiol (h) dilaurato de dibutil-
estaño
- 20 I  (i) eterato de BF_3
- J Hidrolizado previo
de C en disolvente (acetona,
25 etanol y acetato de etilo,
utilizados de manera inter-
cambiable) (j) $(CF_3SO_2)_2CHCH_2CHCH_2CH_2Cl$
|
Br
- K - $CH_2-CH_2-Si(OMe)_3$ (k) $(CF_3SO_2)_2CHC_6H_5$
- 30 L - $CH-Si(OEt)_3$ (l) $(C_4F_9SO_2)_2CHC_6H_5$
- M $Si(OEt)_4$ (m) $(C_4F_9SO_2)_2CHBr$

- 1 (n) $(C_4F_9SO_2)_2CH_2$
- (o) $(CF_3SO_2)_2CHSO_2CF_3$
- (p) $(C_4F_9SO_2)_2CHCl$
- 5 (q) $(CF_3SO_2)_2CH_2$
- (r) $(CF_3SO_2)_2CHCH_2\overset{Br}{C}HCH_2Cl$
- (s)  $CH=C(SO_2CF_3)_2$
- 10 (t) $[(CF_3SO_2)_2CH]_2CH_2$
- (u) $La[((CF_3SO_2)_2CH)_3$
- (v) $Ni[(CF_3SO_2)_2CH]_2$
- (w) $Zn[(CF_3SO_2)_2CH]_2$
- 15 (x) $Pb[(CF_3SO_2)_2CH]_2$
- (y) $Mn[(CF_3SO_2)_2CH]_2$
- (z) $Ag(CF_3SO_2)_2CBr$
- 20 (aa) $C_4F_9SO_2-N-SO_2CF_3$

- (bb) $NH_4(CF_3SO_2)_2CBr$
- (cc) $Pb(SO_2CF_3)_2$
- 25 (dd) $Ba[(CF_3SO_2)_2CH]_2$
- (ee) $K(CF_3SO_2)_2CH$
- (ff) ácido oxálico
- (gg) P_2O_5
- 30 (hh) CF_3SO_3H

1 La exposición de los ejemplos en forma de
tabla se considera, generalmente, que habla por sí misma,
pero algunos ejemplos requieren explicación.

5 Todos los ejemplos, a menos que se indique
de otro modo, utilizan sistemas disolventes de etanol o de
etanol y agua. Todos los valores de porcentaje de enturbia-
miento están basados en el ensayo de la caída de arena (Nor-
ma ASTM D968-51), a menos que se indique de otro modo. Los
ejemplos 25 a 34 son ejemplos comparativos de procedimien-
10 tos de curado de la técnica anterior. Los ejemplos 49 a 60
muestran que los catalizadores de la presente invención cu-
ran los grupos silano, así como los grupos epóxido, siendo
esto en sí nuevo y no evidente.

15 Los ejemplos 73 y 74 muestran el carácter
latente de ciertos catalizadores, mientras que los ejemplos
75 y 76 muestran el modo en que puede activarse el efecto
latente (mediante ácido y calor). El ejemplo 77 muestra,
de manera similar, que los catalizadores latentes pueden
ser activados mediante un compuesto de quelación y calor.

20 Se cree que los catalizadores de esta inven-
ción producen recubrimientos resistentes a la abrasión, sig-
nificativamente mejorados, partiendo de monómeros conocidos
en la técnica no solamente porque catalizan ambos grupos
terminales funcionales, sino también, porque hacen que los
25 grupos silano reaccionen con velocidad suficiente para que
el rápido curado de los grupos epóxido no limiten la liber-
tad de movimiento de las moléculas en crecimiento, hasta
tal grado que no curen los grupos silano. Efectuando rápi-
das determinaciones del contenido de epóxido libre y del
30 contenido de siloxano libre, se ve que cuando han reaccio-

1 nado el 80% de los grupos epóxido, han reaccionado por lo
menos el 10% de los grupos siloxano. Se considera que esta
velocidad relativa de reacción de estos grupos, es importan-
te para las nuevas propiedades del producto.

5 El uso de los catalizadores de la presente in-
vención efectúa fácilmente este tipo de curado, a tempera-
turas de unos 100°C, así como a temperaturas elevadas conven-
cionales, situando los monómeros de siloxano, terminados
por epóxidos reactivos, en proximidad catalítica de una can-
10 tidad catalíticamente activa de los catalizadores de esta
invención.

Los recubrimientos de esta invención son úti-
lizables generalmente, en todos los casos en que sea desea-
ble añadir un recubrimiento resistente a la abrasión. Di-
15 chos sectores evidentes de utilidad incluyen recubrimientos
sobre lentes ópticas, de vidrio o de plástico, sobre mate-
riales laminares reflectantes, tales como señales de tráfi-
co, pantallas intensificadoras, como las que se conocen en
las técnicas radiográfica y afines, protección de superfi-
20 cias fotoconductoras y electrofotoconductoras, sobre ele-
mentos termográficos y fototermográficos, superficies de en-
cimeras de mostrador y de pupitre (especialmente superficies
para cortar sobre ellas), recubrimientos cerámicos acríli-
cos (como sobre carrocerías de coche), cascos de barcos y
25 cualesquiera otras superficies sometidas a abrasión.

Sorprendentemente, la flexibilidad de la
composición de la presente invención es extremadamente alta
para un material resistente a la abrasión, duro, como éste.
Algunas composiciones en forma de película pueden ser some-
30 tidas a un doblado alrededor de un tubo de 25,4 mm de diáme

1 tro sin que aparezcan señales de agrietamiento o de esfuer-
zo. Este es un grado de flexibilidad bastante más grande que
el de los materiales resistentes a la abrasión de la técni-
ca anterior, de algún valor comercial.

5 La expresión "silano terminado por epóxido",
ha sido utilizada en general en toda la memoria, pero como
lo demuestra claramente una de las fórmulas estructurales
utilizadas para describir ciertos silanos sustituidos por
epóxido, el grupo epóxido no tiene que ser terminal (es de-
10 cir, un grupo 1,2-epoxi). Cualquier grupo epóxido en una po-
sición de la cadena, que es capaz de polimerizarse de la ma-
nera que se sabe que se polimerizan los grupos epóxido, se
incluye en la expresión "siloxano terminado por epóxido".
Por ejemplo, los grupos epóxido de los anillos saturados no
15 son verdaderamente terminales, pero se preparan por cualquie-
ra de los procedimientos para hidrolizar silanos que se co-
nocen en la técnica. Generalmente, se utilizan de aproxima-
damente 1 a 6 moles de agua por mol de ácido siloxánico y
un catalizador ácido. Los catalizadores ácidos adecuados se
20 enumeran en la patente de Estados Unidos 3.776.881 y el mé-
todo para la preparación de los condensados previos se des-
cribe en la patente de Estados Unidos 2.404.426, y los con-
densados previos de los silanos terminados por epóxido (y
el método utilizado para los condensados previos en los ejem-
25 plos) se preparan, preferiblemente, añadiendo de 5 a 6 mo-
les de agua en un peso igual de etanol, que contiene aproxi-
madamente 0,5 miliequivalentes de cloruro de hidrógeno, a
un mol del silano terminado por epóxido, en una cantidad igual
de etanol. Seguidamente, la mezcla se calienta en un apar-
30 to de destilación, hasta temperaturas de calderín de aproxi-

1 madamente 80°C, para eliminar el etanol, saliendo el condensado previo en forma de colas de destilación.

Los condensados previos del modificador sensible a la humedad (compuestos de la fórmula $R_m(OR')_n$), se preparan, preferiblemente, por un método similar al de los silanos terminados por epóxido, utilizando, sin embargo, de 2 a 3 moles de agua, con o sin la adición de etanol. Los condensados previos están listos para el uso tal como se preparan, pero pueden ser estabilizados contra la condensación adicional mediante la adición de un disolvente apropiado, tal como acetona.

Es sabido en la técnica que con el uso de cualquier catalizador ácido, los puntos básicos y los ingredientes básicos complican la eficacia del sistema. Por ejemplo, pueden existir nitrógenos básicos en la cadena alifática de los silanos terminados por epóxido, en la presente invención. Sin embargo, estos nitrógenos básicos tienden a formar enlaces electrónicos con el catalizador ácido e inhiben su actividad. En composiciones en las que están presentes tales puntos básicos o unidades básicas, se incrementa la cantidad de catalizador necesaria para efectuar una concentración catalíticamente activa. Podría ser también deseable disminuir el pH del sistema para bloquear los puntos básicos. Grupos tales como el azufre divalente (C=S) y los anillos aromáticos, poseen efectos inhibidores similares sobre el catalizador. Estos no impiden por completo la polimerización, pero la inhiben.

Entre otros substratos preferidos para ser recubiertos en la presente invención, están las superficies pintadas (incluidas las pinturas para automóviles, ce-

1 rámica acrílica), las superficies de mármol, los poliésteres [por ejemplo, poli(tereftalato de etileno)], los productos fotográficos acabados (por definición, copias, películas, diapositivas, negativos, microfichas, películas cinematográficas, microfilmes, planchas de impresión y similares) y las obras de arte.

5 Un recubrimiento particularmente útil, incluye composiciones de resina cargadas. La resina propiamente dicha debe contener todavía un 15% en peso de unidades derivadas de un silano terminado por epóxido, pero podrá ser todavía utilizable con hasta el 50% en peso del sistema total como carga (reduciendo el epoxisilano del sistema de recubrimiento total hasta un 7,5%, aunque todavía sea un 15% de la resina). Cargas particularmente buenas incluyen óxido de titanio y sílice.

10 Otro hecho sorprendente en la práctica de esta invención es que cuando se combinaron dos catalizadores con un silano terminado por epóxido, siendo uno, un catalizador para la polimerización epoxídica (BF_3 , monoetilamina) y, otro, para la polimerización silánica (dilaurato de dibutil-estaño), y se calentó la composición en una estufa u horno, durante un tiempo prolongado, la composición no curó hasta una dureza comparable a la de composiciones idénticas curadas con catalizadores alifático sulfonílicos y alifático sulfónicos, altamente fluorados. En vista del hecho de que los catalizadores utilizados en la práctica de esta invención no eran conocidos como catalizadores para los siloxanos, este resultado es digno de atención.

30

1

5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

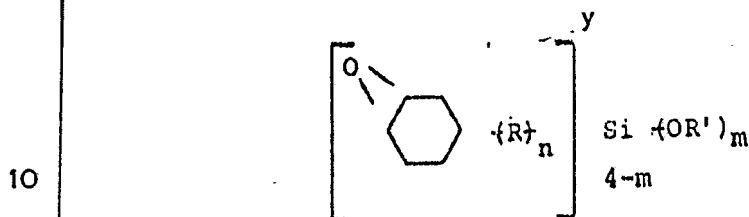
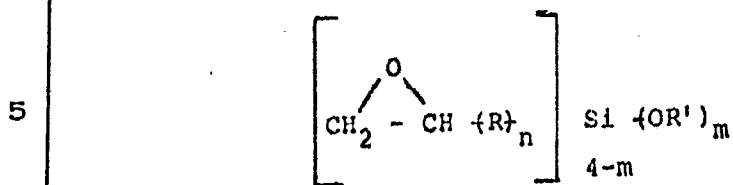
15 1ª.- Método de formar un recubrimiento resistente a la abrasión sobre un substrato de un espesor de 0,1 a 500 micras, que comprende curar una composición que comprende por lo menos 15% en peso de unidades derivadas de un silano terminado por epóxido en proximidad catalítica a una cantidad catalíticamente activa de un catalizador alifático sulfónico altamente fluorado o de un catalizador alifático sulfonílico altamente fluorado, y unir dicha composición a dicho substrato.

20 2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha unión se efectúa por curado in situ de dicha composición sobre dicho substrato.

25 3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que se aplica una imprimación a dicho substrato antes de dicho curado in situ.

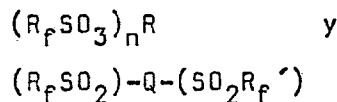
30 4ª.- El método de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el silano terminado por epóxido está repre-

1 sentado por las fórmulas

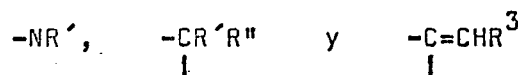


15 en las que cada R es independientemente un radical hidrocar-
 bonado divalente, no hidrolizable, de menos de 20 átomos
 de carbono, o un radical divalente de menos de 20 átomos
 de carbono, cuya cadena principal es de átomos de carbono,
 que pueden estar interrumpidos por átomos individuales del
 grupo de N y O, estando los grupos O en forma de enlaces
 20 éter, siendo m 1, 2 ó 3, siendo n 0 ó 1, y siendo R' un ra-
 dical hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de
 carbono, un radical acilo de menos de 10 átomos de carbo-
 no o un radical de la fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$, en la que k es
 25 un entero de por lo menos 1, y Z es hidrógeno o un radical
 hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de carbo-
 no.

30 5a.- El método de las reivindicaciones 1a a
 4a, en el que dicho catalizador está representado por las
 fórmulas

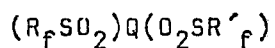


en las que R está seleccionado de entre hidrógeno, catión amonio, y un catión metálico, y n es la valencia de R; R_f y R_f' son independientemente grupos alifáticos altamente fluorados, Q está seleccionado de entre

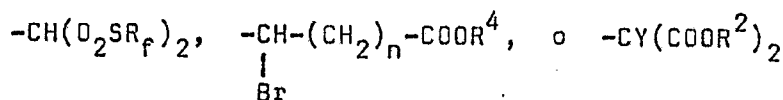


en las que R' está seleccionado de entre hidrógeno, cloro, bromo, yodo, catión amonio o un catión metálico, R'' está seleccionado de entre hidrógeno, cloro, bromo, yodo, R_fSO₂, alqueno de 3 a 4 átomos de carbono, alcohol de 1 a 20 átomos de carbono, arilo de hasta 20 átomos de carbono, y alcarilo de hasta 20 átomos de carbono, y R³ es H, alqueno de 3 a 4 carbonos y arilo de hasta 20 carbonos.

6ª.- El método de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el catalizador alifático sulfonílico altamente fluorado está representado por la fórmula



1 en la que R_f y R_f' son, independientemente, un grupo alifá-
 tico fluorado, y Q es un radical divalente seleccionado de
 entre -NH- y -CHR-, en las que R está seleccionado de en-
 5 tre Br, Cl, I, H, grupos alcoholo de 1 a 20 átomos de car-
 bono, alqueno de 3 a 4 átomos de carbono, arilo o aral-
 cohilo de hasta 20 átomos de carbono, o $R'X$, en la que R'
 es un grupo alcoholeno de hasta 20 átomos de carbono y X
 es H, Br, Cl, I, $-O_2SR_f$,



15 en las que R^4 es H, o alcoholo de 1 a 8 carbonos y n es de
 0 a 8, y en las que R^2 es alcoholo de 1 a 4 átomos de car-
 bono o fenilalcoholo, cuyo grupo alcoholo tiene de 1 a 4
 átomos de carbono, e Y es H, Br, Cl, I, ó NO_2 .

7a.- Método de formar un recubrimiento resis-
 tente a la abrasión sobre un substrato.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
 antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas
 escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09. MAY 1977

25 P.A. Fernando de Elzaburu
 Pop. Poder.

