

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

El presente documento se describe y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	478.510	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	10-3-79	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	885.762	13-3-78	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G03C 11/08 1608G	77/18

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PELICULA TRANSPARENTE QUE CONTIENE IMAGENES, REVESTIDA CON UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UN SILANO TERMINADO EN EPOXI".

(71) SOLICITANTE (ES)
MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY (USSN 885.762
File No. 914.653)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Joseph LaMar Zollinger y Larry Arlan Lien

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.281)

ACM

1 Los materiales de película transparente que con-
tienen imágenes se conservan a menudo en un rollo de cin-
tas continuas con el fin de facilitar el acceso a fotogra-
mas individuales o de proporcionar una secuencia de foto-
5 gramas. Los microfilms se conservan a menudo en cintas o
rollos para comodidad de acceso, y las películas cinemato-
gráficas se proveen en cintas enrolladas o carretes a fin
de hacer posible la exhibición de los fotogramas en secuen-
cia rápida. Debido a que se precisa el movimiento de estos
10 fotogramas para permitir la proyección de las imágenes para
la visión de éstas, con frecuencia se produce un deterioro
gradual de la imagen por abrasión y rayado que tienen lu-
gar durante el movimiento de la película contra partes me-
cánicas o superficies duras. Esto es particularmente cier-
15 to en un proyector cinematográfico. Este rayado puede pro-
ducirse tanto sobre el material que contiene las imágenes
propriadamente dicho (p. ej., la capa de emulsión revelada)
como sobre el soporte de la película. El rayado disminuye
el atractivo y la duración máxima de vida de las películas
20 y reduce también su valor. Por esta razón, sería deseable
proteger tales películas de la abrasión y el rayado, parti-
cularmente las películas transparentes que tienen que pro-
yectarse y desplazarse a su posición adecuada en un proyec-
tor.

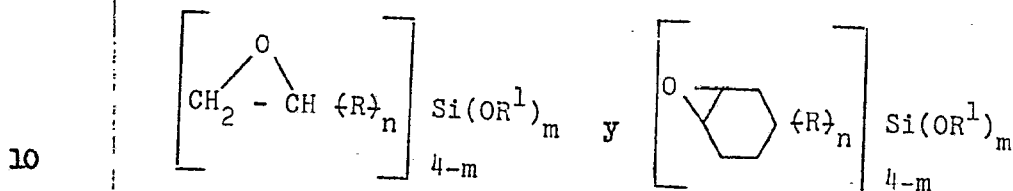
25 Se ha registrado una mejora reciente en la tecno-
logía de los revestimientos resistentes a la abrasión que
está representada en parte por las Patentes de los EE.UU.
3.955.035; 4.026.826; y 4.049.861. Se describen también
avances adicionales en la Patente de EE.UU. Nº 4.101.513
30 y en la Solicitud de Patente española 468.226, presentada

1 el 25 de marzo de 1978. Estas patentes describen el uso
de silanos ambifuncionales [esto es, compuestos que tie-
nen tanto silanos polimerizables como otros grupos polime-
rizables tales como grupos epoxi, acriloxi (con inclusión
5 de metacriloxi), vinilo, y amino] en la formación de re-
vestimientos resistentes a la abrasión. Cada uno de estos
monómeros tiene sus propios aspectos particularmente de-
seables, y los monómeros de interés en el caso presente
son los silanos terminados en epoxi.

10 Los silanos terminados en epoxi son compuestos
o materiales que tienen grupos epoxi polimerizables (pre-
feriblemente terminales) y grupos silano polimerizables
terminales, siendo la conexión entre estos grupos a través
de un eslabonamiento hidrocarbonado divalente no hidroliz-
15 zable alifático, aromático, o alifático y aromático que
puede tener átomos N y/o O en la cadena de eslabones. Los
átomos O, por ejemplo, podrían encontrarse en la cadena
sólo como uniones éter. Estas cadenas de eslabonamiento
pueden estar generalmente sustituidas como es bien sabido
20 en la técnica, dado que estos sustituyentes en la cadena
no afectan grandemente a la aptitud funcional de los sila-
nos terminados en epoxi para experimentar las reacciones
esenciales necesarias para la polimerización a través de
los grupos terminales silano o epoxi. Ejemplos de susti-
25 tuyentes que pueden estar presentes en los restos de es-
labonamiento o de conexión son grupos tales como NO_2 , al-
cohilo tal como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}$, alcoxi tal como metoxi,
halógeno, etc. En las fórmulas estructurales que aparecen
en el texto de esta descripción de la invención, tal sus-
30 titución de los restos de conexión debe entenderse impli-

1 citamente como permisible a no ser que esté excluida espe-
 cíficamente por expresiones tales como "radical hidrocar-
 bonado divalente insustituido".

5 Ejemplos de silanos preferidos terminados en
 epoxi útiles en la práctica de esta invención son compues-
 tos de las fórmulas generales:




15 donde R = un radical hidrocarbonado divalente no hidroliz-
 zable (alifático, aromático, o que contiene grupos alifá-
 tico y aromático) de menos de 20 átomos de carbono o un
 radical divalente de menos de 20 átomos de carbono cons-
 tituido por átomos de C, H, N, S, y O (estos átomos son
 los únicos átomos que pueden aparecer en la cadena princi-
 pal de los radicales divalentes), encontrándose los últi-
 mos en la forma de uniones éter. Preferiblemente, sólo
 20 pueden aparecer átomos de O en la cadena principal además
 de los átomos de carbono. En ningún caso pueden hallarse
 dos heteroátomos adyacentes en la cadena principal del
 radical hidrocarbonado divalente, y lo más preferible es
 que ningún heteroátomo de R esté unido directamente al
 25 anillo 1,2-epoxi de las fórmulas. Esta descripción define
 radicales hidrocarbonados divalentes para siloxanos termi-
 nados en epoxi en la práctica de esta invención. El valor
 de n es de 0 a 1. R¹ es un radical hidrocarbonado alifáti-
 co de menos de 10 átomos de carbono, un radical acilo de
 menos de 10 átomos de carbono, o un radical de fórmula

30

23039

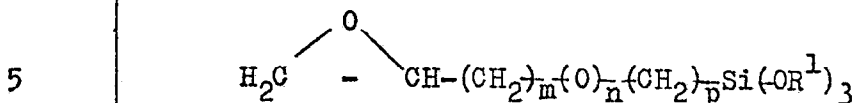
1 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$ en la que k es un entero que vale al menos 1 y Z es hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de carbono o hidrógeno, y m tiene valores de 1 a 3.

5 Las composiciones empleadas en esta invención pueden ser un epoxi-silano de la fórmula arriba indicada en la que R es cualquier radical hidrocarbonado divalente tal como metileno, etileno, decaleno, fenileno, ciclohexileno, ciclopentileno, metilciclohexileno, 2-etilbutileno, y aleno, o un radical éter tal como $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
 10 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, R^1 puede ser cualquier radical hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de carbono tal como metilo, etilo, isopropilo, butilo, vinilo, alcoholo, o cualquier radical acilo de menos de 10 átomos de carbono tal como formilo, acetilo, propionilo, o cualquier radical de la fórmula
 15 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$ en la que k es un entero que vale al menos 1, por ejemplo, 2, 5, y 8, y Z es hidrógeno o cualquier radical hidrocarbonado alifático de menos de 10 átomos de
 20 carbono tal como metilo, etilo, isopropilo, butilo, vinilo y alilo.

Además de cualquiera de los silanos anteriores, las composiciones de esta invención pueden ser cualquier hidrolizado, prepolímero, o precondensado de dichos silanos. Los hidrolizados pueden formarse por la hidrólisis
 25 parcial o completa de los grupos OR^1 del silano. Así, el término precondensado incluye siloxanos en los cuales algunos de los átomos de silicio están unidos a través de átomos de oxígeno. Los prepolímeros están formados por
 30 polimerización de los grupos distintos de los silanos como

1 en la Patente de EE.UU. N.º 4.100.134.

Los silanos terminados en epoxi más preferidos son los de la fórmula



en la que m es de 1 a 6 y, lo más preferiblemente, de 1 a 4, n es 0 ó 1, preferiblemente 1, p es de 1 a 6 y, lo más preferiblemente, de 1 a 4, y R¹ es H ó alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono, lo más preferiblemente alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono.

10

Los revestimientos curados de la presente invención deben comprender al menos 30% en peso de silano terminado en epoxi a fin de proporcionar resistencia a la abrasión, pero otros comónómeros son útiles e incluso deseables. Generalmente, cualquier material que no destruya las propiedades esenciales necesarias para el revestimiento (p. ej., transmisividad, coeficiente de fricción dinámica, y resistencia a la abrasión) es tolerable en el revestimiento. Son útiles aditivos tales como agentes antiestáticos, absorbedores de la radiación ultravioleta (p. ej., benzofenonas y benzotriazoles), agentes de control del flujo, flexibilizadores, etc). Son también útiles e incluso deseables materiales que reaccionan con los grupos epoxi o con los grupos silano durante el curado. Mono- y poli-epóxidos, y particularmente mono-epóxidos y poli-epóxidos alifáticos, son aditivos particularmente útiles en las composiciones basadas en silanos terminados en epoxi, porque tales aditivos pueden mejorar la flexibilidad del revestimiento. Esto es particularmente deseable en el

15

20

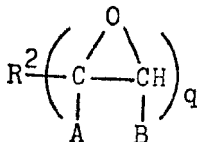
25

30

1 revestimiento de las películas cinematográficas.

Los poli-epóxidos particularmente útiles como comonomeros podrían representarse generalmente por la fórmula:

5



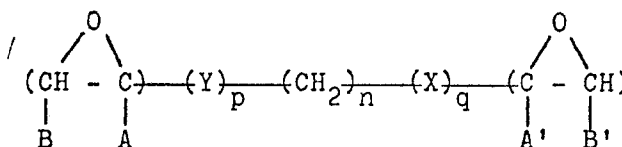
10

en la que R^2 es un radical alifático o cicloalifático, A y B son H ó, cuando están condensados uno con otro, son los átomos necesarios para formar un anillo cicloalifático de 5 ó 6 miembros, y q es la valencia de R^2 y es preferiblemente 1, 2, ó 3 y, lo más preferiblemente, es 2.

15

Comonomeros epoxídicos preferidos adicionales de entre la fórmula anterior pueden seleccionarse entre las fórmulas:

20



en la que $n = 1$ a 6 ,

25

X e Y representan independientemente 1) $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$, donde $m = 1$ ó 2 y el átomo de carbono terminal de este grupo está conectado directamente al carbono del grupo epoxi, o

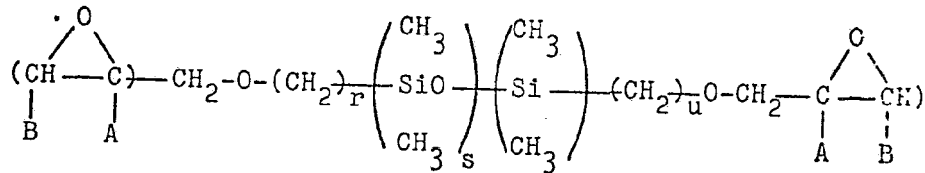
30

2) $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-$, con la unión del átomo de carbono del carbonilo conectada directamente al grupo de conexión $(\text{CH}_2)_n$, $p+q=1$ ó 2 , y p y q son

1

independientemente O ó 1, A y B, y A' y B' son independientemente H ó, cuando están condensados entre sí como A y B ó A' y B', son los átomos necesarios para formar un anillo cicloalifático de 5 ó 6 miembros, y

5



10

en la que A y B y A' y B' son como se define arriba, r y u son independientemente enteros de 1 a 6, y s es un entero de 1 a 6.

15

Los alcoholen- y polialcoholen-dioles son también comonomeros útiles con los materiales reactivos de silano de la presente invención. Dietilenglicol, trietilenglicol, polipropilenglicol, y polietilenglicol son materiales que pueden citarse como ejemplos de esta clase. De esta clase, los materiales más preferidos son los que tienen pesos moleculares comprendidos entre los del dietilenglicol y el decaetilenglicol o dipropilenglicol y decapropilenglicol (esto es, de 2 a 10 unidades de oxialcoholeno).

20

25

Los silanos, tales como tetraetoxisilano, pueden copolimerizarse también con los materiales reactivos. Como se ha indicado anteriormente, la única limitación en cuanto a aditivos y materiales correaccionantes es que dichas sustancias no destruyan las propiedades necesarias del revestimiento.

30

Estos materiales forman excelentes revestimientos resistentes a la abrasión y representan un notable progreso

1 en la técnica. Cuando se utilizaron sobre película que se
mueve por operaciones mecánicas, especialmente sobre pelí-
cula cinematográfica que tiene que cumplir tolerancias es-
pecíficas de máquina, se encontraron problemas importantes.
5 El revestimiento resistente a la abrasión tenía un nivel
demasiado alto de fricción superficial, y cuando la pelícu-
la que tenía un revestimiento resistente a la abrasión de
silano terminado en epoxi se pasaba a través de un proyec-
tor, las imágenes de la película temblaban en la pantalla
10 como resultado del "rechinamiento". "Rechinamiento" es un
término de la técnica para la película que avanza a través
del proyector a una velocidad que es demasiado lenta o de-
masiado rápida, usualmente a consecuencia de resistencia
por rozamiento o de una fricción excesivamente pequeña. Es-
15 to da lugar a un balanceo o temblor de la imagen proyecta-
da y a menudo un ruido de rechinamiento en el equipo.

Es un procedimiento típico y habitual en la in-
dustria fotográfica revestir todas las películas cinema-
tográficas con una cera para prevenir el "rechinamiento",
20 dado que incluso la película cinematográfica regular sin
revestimiento resistente a la abrasión tiene una fricción
superficial demasiado grande. Esta cera confiere a la pe-
lícula su aspecto liso y brillante. Al aplicar esta cera
a una película cinematográfica que tenía sobre ella un re-
25 vestimiento resistente a la abrasión derivado de silano
terminado en epoxi, la cera formaba un revestimiento motea-
do y discontinuo sobre la superficie. Esto contribuía a
reducir el rechinamiento, pero era difícil de aplicar, no
eliminaba por completo el problema del rechinamiento, y
30 daba un aspecto indeseable a la película. El revestimiento,

1 además, se desprendía rápidamente, debido a una deficiente adhesión entre tal revestimiento y la cera.

5 Además de los requisitos de un revestimiento resistente a la abrasión sobre la película cinematográfica con respecto a propiedades de fricción, el revestimiento tiene que ser también ópticamente satisfactorio. La película transparente con el revestimiento resistente a la abrasión tiene que transmitir al menos el 75% de toda la luz entre 400 y 780 nm que es transmitida a través de la película sin el revestimiento. Preferiblemente, al menos es transmitido el 90% de esta luz. Como el revestimiento puede extenderse también por encima de la porción de sonido de la película que se proyecta con radiación infrarroja, el área de sonido de la película con el revestimiento resistente a la abrasión debe ser también al menos igualmente transmisiva de la radiación infrarroja.

15 Cualquier modificación de la composición de revestimiento resistente a la abrasión o del revestimiento sobre ella utilizado para reducir la fricción no debe generar un aspecto moteado en la película. Particularmente, el revestimiento con aditivos tiene que pasar el ensayo siguiente. Una lámina de 0,3 a 0,4 cm de espesor de vidrio transparente se recubre con el revestimiento resistente a la abrasión, con inclusión de los aditivos utilizados para controlar el coeficiente de fricción, y se cura a un espesor final de aproximadamente 5 micras. La cara no recubierta del vidrio se coloca contra un fondo blanco uniforme y homogéneo y se proyecta una potencia de iluminación de 10 candelas/cm² a través del revestimiento hasta el fondo blanco. Cualquier moteado que produzca sobre un área de al me-

1 nos 1 mm^2 una densidad óptica mayor que 0,30 (medida con-
tra una escala normalizada colocada adyacente al moteado)
es excesiva. "Exento de moteado" de acuerdo con la prácti-
ca de esta invención se define como un revestimiento que
5 genera una densidad óptica no mayor de 0,30 de acuerdo
con este ensayo, al que se hace referencia más adelante
en esta memoria como el ensayo litzol. Preferiblemente se
produce una densidad óptica de no más de 0,20 de acuerdo
con el ensayo de litzol, y lo más preferiblemente no ma-
10 yor que 0,10.

La presente invención ilustra una composición
de silanos terminados en epoxi sobre película transparen-
te que contiene imágenes que es resistente a la abrasión
y tiene propiedades de fricción inferiores de tal modo que
15 la película puede moverse mecánicamente.

De acuerdo con la presente invención, una pe-
lícula transparente que contiene imágenes se recubre al
menos en una cara de la misma con un revestimiento resis-
tente a la abrasión de 0,5 a 15,0 micras. El revestimien-
to se obtiene por curado de una composición, cuyos ingre-
dientes reactivos comprenden al menos 30% en peso de sila-
no terminado en epoxi. El revestimiento tiene un coeficien-
te de fricción dinámica contra una superficie lisa de ace-
ro estañado de 0,05 a 0,30 y permite al menos 75% de trans-
20 misión de la luz en las longitudes de onda visibles, entre
400 y 780 nm, que es transmitida por la película no reve-
stida. El revestimiento tiene un coeficiente de fricción
dinámico contra sí mismo menor que 0,41. El revestimiento
propiamente dicho debe transmitir al menos el 75% de toda
25 la luz visible y preferiblemente transmitirá al menos el
30

1 90% de la luz visible entre 400 y 780 nm. En los casos en
que el revestimiento se usó sobre una imagen proyectada
en infrarrojo (p. ej., la banda sonora), el revestimiento
deberá ser también al menos transmisivo en un 50% y pre-
5 feriblemente en un 75% de la radiación infrarroja. El coefi-
ciente de fricción contra acero estañado liso está com-
prendido preferiblemente entre 0,12 y 0,25.

El coeficiente de fricción (μ) entre dos super-
ficies es la relación de la fuerza (F) requerida para des-
10 plazar una superficie en contacto con una segunda superfi-
cie a la fuerza total (W) que presiona ambas superficies
una contra otra. Este es independiente del área de la su-
perficie de contacto dentro de límites razonables (p. ej.,
la punta de un alfiler presionando contra y hacia dentro
15 de una superficie blanda no generará un coeficiente de
fricción sino más bien un coeficiente de frenado). La de-
finición de la fórmula del coeficiente de fricción sería
por tanto como sigue:

$$\mu = F/W$$

20 El coeficiente de fricción puede determinarse
convenientemente por el uso de un aparato de plano incli-
nado, en el que es válida la relación $\mu = \text{tangente } (\theta)$,
donde θ es el ángulo de inclinación del plano por encima
de la horizontal.

25 Se utilizó un aparato particular para determinar
coeficientes de fricción en el caso presente. La superfi-
cie a ensayar (p. ej., la película) se fija tensamente
contra una superficie alargada plana que puede inclinarse.
Es particularmente adecuado un elemento semejante a una
30 viga. Este elemento está engoznado en un extremo e indica

1 el ángulo de inclinación en una escala integral. Un elemento en forma de U invertida (con un peso de 52,6 gramos) de dimensiones suficientes para montarse a horcajadas fácilmente en el elemento en forma de viga tiene un pequeño

5 alambre de acero estañado (0,89 mm de diámetro) que tiene un radio de curvatura de 2 mm fijado al centro del miembro en forma de U de tal modo que se extiende 22 mm fuera del miembro. Debido al posicionamiento central de la curva en el alambre, el miembro en forma de U puede balancearse sobre el alambre. El alambre se coloca contra la muestra de película en el extremo no engoznado de tal modo que el alambre curvado está en contacto con la película. El elemento engoznado semejante a una viga se eleva lentamente hasta que el miembro en forma de U movable comienza a deslizarse.

10 El coeficiente de fricción estática es la tangente del ángulo (θ) al cual comienza primero a deslizarse el miembro en forma de U. Se repite esto dos o tres veces para determinar un valor medio. El contacto del alambre curvado se limpia con 1,2-dicloroetano entre las lecturas.

15 El coeficiente de fricción dinámica se mide de un modo similar. Se inclina el elemento semejante a una viga con la película y se golpea o toca ligeramente el miembro en forma de U para iniciar el movimiento. Cuando el miembro en forma de U continúa moviéndose a lo largo del elemento semejante a una viga, la inclinación del elemento semejante a una viga se reduce al ángulo mínimo para el cual continúa el movimiento. La velocidad de deslizamiento para estos ángulos mínimos es típicamente próxima a 0,7 mm/seg. La referencia en la presente invención a un

20 coeficiente de fricción dinámica contra acero estañado se

25

30

1 refiere específicamente a valores encontrados con tal aparato.

5 Para la medición de coeficientes de fricción de película contra película, cualquier película que haya de ensayarse se dobla ajustadamente alrededor del alambre sobre el miembro en forma de U, se golpea ligeramente en su lugar, y se llevan a cabo los ensayos por lo demás idénticamente al procedimiento anterior. En este caso, las velocidades de deslizamiento dinámico estaban comprendidas típicamente en el intervalo de 0,25 a 0,35 mm/seg. Las referencias a coeficientes de fricción de película contra película se refieren específicamente a valores encontrados en el aparato arriba descrito.

10

15 Este ensayo se ha publicado como los Métodos normalizados Nacionales de América (American National Standard Methods) para detectar el grado de lubricación en la película fotográfica tratada por el ensayo de fricción del sujetapapeles, y se conoce en la técnica como ANSI PH 1.47-1972. Este ensayo es utilizado por la National Association of Photographic Manufactures, Inc., y el dispositivo de ensayo está asequible en el comercio.

20

25 Las composiciones de revestimiento resistentes a la abrasión basadas en estos reaccionantes monómeros de silano terminado en epoxi tienen que modificarse a fin de generar las propiedades deseadas. Se ha encontrado que un revestimiento derivado de silanos terminados en epoxi sin modificar tiene consistentemente un coeficiente de fricción demasiado alto. Las dos modificaciones más preferidas son las inclusiones de materiales formados por partículas para reducir el área de la superficie de contacto entre el re-

30

1 vestimiento y la superficie contra la cual se mueve y la
adición de materiales compatibles oligómeros o polímeros
que reducen la fricción superficial sin destruir la resis-
tencia a la abrasión, sin causar moteado, ni reducir seve-
5 ramente la transmisividad.

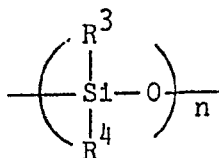
La adición de material constituido por partícu-
las a la composición de revestimiento es un procedimiento
relativamente sencillo y poco costoso para modificar las
propiedades de fricción. Las partículas tienen que ser
10 suficientemente grandes y lo bastante numerosas para afec-
tar al ámbito de la superficie y, sin embargo, suficiente-
mente pequeñas y escasas para no crear un defecto visual
intolerable en la imagen proyectada y no tienen que exten-
derse desnudas más allá de la superficie del revestimien-
15 to. Las partículas deben tener un tamaño comprendido entre
0,05 y 25 micras. Si las partículas están comprendidas den-
tro de un intervalo de tamaños de 20 a 200% del espesor del
revestimiento final, serán usualmente satisfactorias aun-
que pueden utilizarse fácilmente partículas más pequeñas.
20 A menudo, dichas partículas estarán comprendidas entre 25
y 150% de dicho espesor. El tamaño de partícula se refie-
re a partículas individuales, o si las partículas son pro-
pensas a aglomerarse, al tamaño de las partículas aglomera-
das. Las partículas que individualmente eran aproximadamen-
25 te de 0,01 micras no se comportaban satisfactoriamente has-
ta que las mismas pudieron aglomerarse a tamaños de 0,1 y
0,2 micras. Una vez alcanzado dicho tamaño, se comportaban
de modo satisfactorio para reducir la fricción superficial
del revestimiento. Sorprendentemente, la composición de
30 las partículas carece relativamente de importancia. Pueden

1 utilizarse incluso materiales opacos tales como partículas
de arcilla (p. ej., bentonita) y negro de humo. Las par-
tículas son de un tamaño tal que no existe ninguna absor-
ción importante (a no ser que estén presentes demasiadas
5 partículas) y únicamente se produce una dispersión de luz
tolerable. Las materias constituidas por partículas prefe-
ridas son las que son humectadas por la composición de re-
vestimiento y en particular se prefieren partículas basa-
das en sílice y dióxido de titanio (de 30% a 100% de síli-
ce y/o dióxido de titanio).
10

Como se ha indicado previamente, el efecto de
las partículas parece ser una reducción en el área de la
superficie de contacto entre la película y la superficie
contra la cual se mueve. Aunque se sabe que en general el
15 coeficiente de fricción es independiente del área superfi-
cial, la reducción de dicha área superficial en la presen-
te invención es efectiva para reducir el coeficiente de
fricción. Esto constituye un resultado sorprendente. El
área de la superficie de contacto se mide ejerciendo pre-
sión sobre la película plana revestida contra una placa
20 de vidrio lisa y plana, siendo la presión aproximadamente
20 g/cm². El área de la superficie de contacto con pelícu-
las que contienen materiales constituidos por partículas
se reduce debido al contorneado de la superficie causado
por la presencia de la materia constituida por partículas.
25 El revestimiento debe cubrir generalmente las partículas
en lugar de permitir que las mismas sobresalgan. Si las
partículas son lisas es tolerable una cierta prominencia,
pero sin embargo no es deseable. La reducción en el área
de la superficie de contacto debe ser al menos 15%. Se ha
30

1 conseguido hasta 98% de reducción. Los resultados óptimos se experimentan con una reducción comprendida entre 40 y 98% del área superficial. La cantidad de reducción variará dependiendo de las propiedades finales deseadas.

5 El revestimiento puede modificarse también por adición de oligómeros y polímeros (preferiblemente de 0,01 a 25% en peso, y lo más preferiblemente de 0,05 a 15% en peso) que reducen el coeficiente de fricción. Estos oligómeros y polímeros pueden estar presentes independientemente en el revestimiento, o pueden hacerse correaccionar en el retículo del polímero formado en parte por los silanos terminados en epoxi. La clase preferida de materiales que controlan el coeficiente de fricción son oligómeros y polímeros que tienen al menos 5% y preferiblemente al menos 20% en peso de unidades siloxano de la fórmula



20 en la que R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre grupos alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y grupos fenilo que tienen no más de 10 átomos de carbono, y n es un número entero positivo que vale al menos 1.

25 La descripción de un grupo fenilo que tiene no más de 10 átomos se define en esta memoria de tal modo que incluye grupos fenilo sustituidos tales como o-cloro-fenilo, toliilo, p-etilfenilo, m-cianobutilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, naftilo, etc. Los sustituyentes preferidos son

30

1 - sustituyentes meta y para de Cl, Br y alcohol de 1 a 4
átomos de carbono. Grupos R³ y R⁴ más preferidos son meti-
lo, etilo, propilo, butilo, fenilo, y toliilo. Los grupos
R³ y R⁴ más preferidos son metilo, etilo y fenilo, siendo
5 etilo el menos preferido de los tres.

Cualquiera que sea la composición de estos adi-
tivos polímeros u oligómeros, tienen que estar presentes
en ellos ciertas características determinables, individual-
mente o en combinación con otros aditivos oligómeros y po-
10 límeros, para que sean útiles en la práctica de la presen-
te invención. Preferiblemente, se ha encontrado que los
aditivos más útiles en la presente invención pasan un en-
sayo de compatibilidad definido. El ensayo se describe a
continuación. Aún cuando existen materiales que pueden re-
15 ducir adecuadamente la fricción sin moteado, los materia-
les que pasan satisfactoriamente el ensayo siguiente se
prefieren en todos los casos a los que no lo pasan.

Se preparó una solución patrón de 10% en peso
de acetato-butirato de celulosa (viscosidad de 0,4 seg. de
20 acuerdo con ASTM D-817-65 y 1,5 poises de acuerdo con ASTM
D-134-56, y que tenía un contenido de 2% de acetilo y 47%
de butirilo, como por ejemplo, Eastman-Kodak CAB 553-0,4)
en acetato de etilo. El material propuesto se disolvió en
esta solución en una proporción en peso de 5% comparada con
25 los sólidos de acetato-butirato de celulosa, y la solución
se aplicó como revestimiento sobre una película de poli(te-
reftalato de etileno) imprimada con una varilla enrollada
con alambre del nº 8, hasta alcanzar un espesor de aproxi-
madamente 2 micras. La solución se dejó luego secar al aire
30 durante una noche. El coeficiente de fricción se determinó

1 después de acuerdo con ANSI PH 1.47-1972 (que se describe
más adelante en esta memoria). Los materiales preferidos
son los que exhiben un coeficiente de fricción de acuerdo
con ANSI PH 1.47-1972 menor que 0,3 (preferiblemente me-
5 nor que 0,27) para una velocidad de deslizamiento mayor
que 0,5 cm/seg. Este ensayo, que incluye el uso del polí-
mero y el procedimiento de ensayo definidos, se define co-
mo el ensayo de Zollein, y se hace referencia al mismo con
esta denominación.

10 Existen numerosos sistemas catalíticos que son
útiles en la preparación de los revestimientos de la pre-
sente invención. En algunos de los sistemas, tienen que
utilizarse catalizadores diferentes para diferentes partes
de la reacción.

15 En el curado de sistemas basados en silanos ter-
minados en epoxi, la técnica anterior reconoce la utilidad
de cierto número de diferentes clases de catalizadores, al-
gunos de los cuales curan al mismo tiempo el silano y los
grupos epoxi. La Patente de los EE.UU. Nº 4.049.861 propug-
na el uso de catalizadores altamente fluorados sulfonil-
20 -alifáticos y sulfónicos para el curado de los silanos ter-
minados en epoxi. La Patente de los EE.UU. Nº 3.955.035
propugna el empleo de catalizadores ácidos de Lewis y
Bronsted para los silanos terminados en epoxi, y la Paten-
te de los EE.UU. Nº 4.101.513 propugna el uso de cataliza-
25 dores de tipo onio sensibles a la radiación para los sila-
nos terminados en epoxi. Las tres clases curan tanto los
grupos epoxi como los grupos silano en grados variables,
y son los catalizadores preferidos para las composiciones
de silano terminado en epoxi. Son útiles catalizadores di-
30

1 ferentes, tales como sales de diazonio, y pueden añadirse catalizadores adicionales para grupos individuales, a fin de ser utilizados en combinación con estos catalizadores.

5 La referencia a los ejemplos siguientes permitirá una comprensión adicional de la presente invención.

Ejemplos 1-9

10 Estos ejemplos evalúan composiciones de la técnica anterior y diversos aditivos propuestos en la técnica anterior para demostrar que las propiedades funcionales serían intolerables sobre revestimientos de películas, en particular de películas cinematográficas. En todos los ejemplos, se utilizó como sustrato película cinematográfica de 16 y 35 mm basada en acetato de celulosa. El revestimiento resistente a la abrasión, con o sin aditivos, se aplicó a ambos lados de la película con una varilla enrollada de alambre (utilizando un alambre del nº 22) y se curó durante una noche a la temperatura ambiente hasta un espesor final de 5,0 micras para cada revestimiento. Los ejemplos 1-8 evalúan materiales aditivos propuestos por la Patente de EE.UU. Nº 3.955.035 y utilizan el que se cree es uno de los catalizadores más efectivos sugeridos en ella, $SbCl_5$. La Tabla 1 siguiente muestra las composiciones utilizadas, y los coeficientes de fricción dinámica contra acero estañado (C_f), así como de la película revestida contra sí misma (C_{fi}). El silano terminado en epoxi era γ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano en todos los casos, y el catalizador se proporcionó como una solución al 10% en peso de $SbCl_5$ en CH_2ClCH_2Cl .

25
30 Los gramos de sólidos de γ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano y el porcentaje en peso de catalizador (referi-

1 do al silano terminado en epoxi) se muestran en la Tabla
1 siguiente.

5 Como en todos los ejemplos de esta solicitud de
patente, a no ser que se indique otra cosa, se utilizó un
espesor de revestimiento seco final de aproximadamente 5
micras.

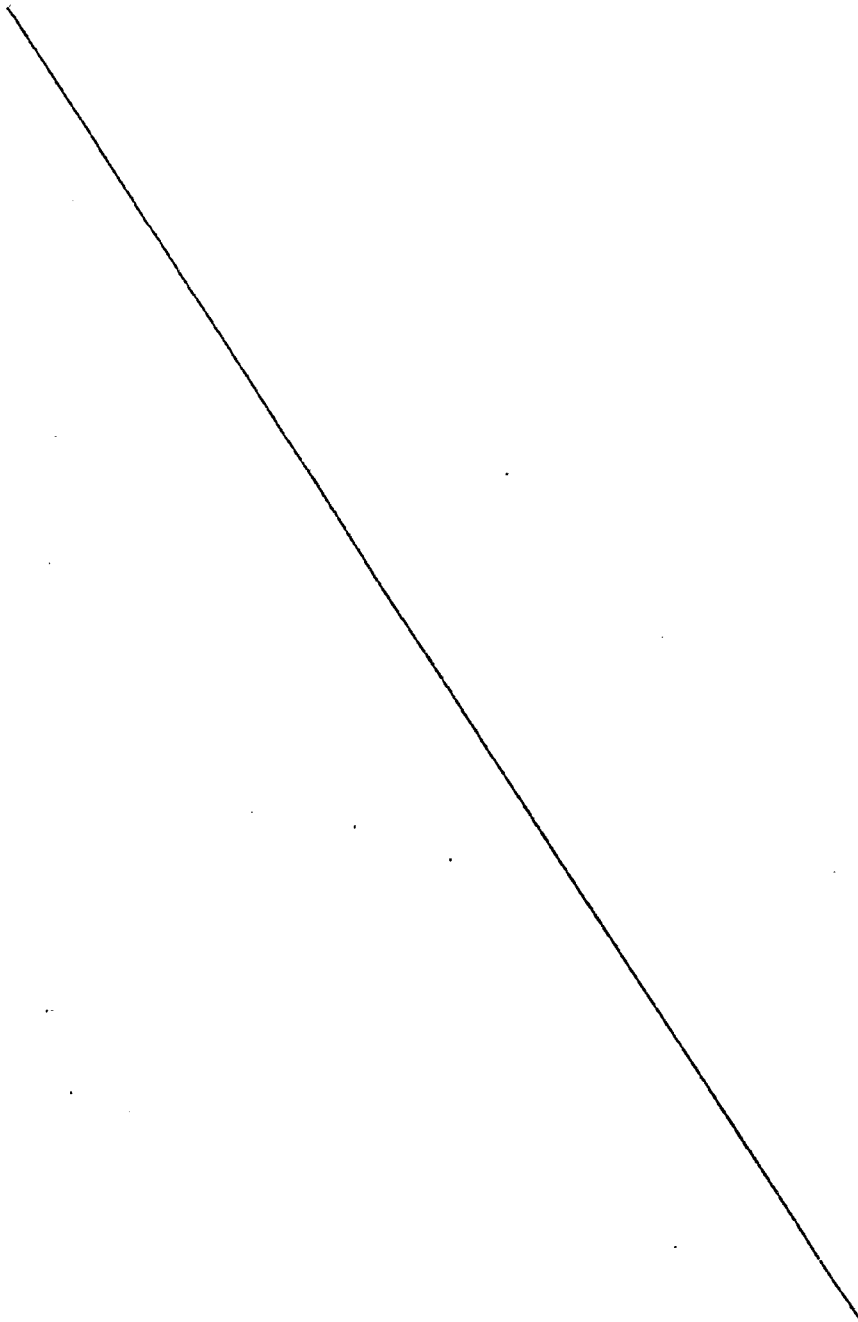
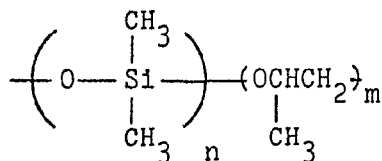


Tabla 1

Ejemplo	Epoxi-Silano	Catalizador	Aditivo	% en peso de aditivo	C _f	C _{fi}	Resistencia a la abrasión	Calidad del revestimiento
1	5	0,25	-	-	0,46	>0,5	8	Aspero
2	3	0,6	3 PM	20	>0,4	0,33	2	Turbio
3	2	0,1	20 PM	60	0,33	0,3	2	Moteado-Turbio
4	2	0,1	20 CA	50	0,34	0,35	2	Moteado-Turbio
5	12	0,6	20 CA	14	0,28	>0,5	3	Satisfactorio
6	23,5	1,0	15 CN	6	0,39	>0,5	4	Satisfactorio
7	12	0,6	20 CN	14	0,38	>0,5	3	Satisfactorio
8	2	0,1	20 CN	50	0,28	>0,5	2	Satisfactorio
9	5	0,25	0,01 IS	0,2	0,18	0,19	8	Satisfactorio

1 En los ejemplos anteriores, PM representa poli(metacrilato de metilo) (al 15% en $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$), CA representa acetato de celulosa (al 10% en metil-etil-cetona), CN representa nitrocelulosa (al 10% en acetato de isobutilo),
 5 y LS representa un líquido de organosilicona de la fórmula



10

donde n y m son números enteros de al menos 2, por lo que $\bar{M}_n \approx 1500$, $d = 0,99$, y la viscosidad = 125 centistokes a 25°C. El porcentaje en peso de unidades de siloxano excede del 20% en peso del polímero. Los números relativos a resistencia a la abrasión son evaluaciones cualitativas basadas en una escala de 1-10, determinados por inspección visual después de 10 ciclos de abrasión por 5 cm² de lana de acero 0000, a 0,5 kg de fuerza. 10 indica ausencia de cambio, 8 indica un rayado visible mínimo, 6 indica un rayado apreciable pero aceptable, 4 indica un rayado visible numeroso a un nivel indeseable pero sin deterioro del sustrato, y 2 indica deterioro del sustrato y resistencia deficiente a la abrasión en el revestimiento.

25 Como puede verse por los ejemplos que anteceden, los aditivos polímeros propuestos en la Patente de EE.UU. Nº 3.955.035 no proporcionan coeficientes aceptables de fricción contra el acero estañado o contra la propia película, y tienden también a reducir la resistencia a la abrasión del revestimiento apreciablemente. El ejemplo 9, que muestra un aditivo de la presente invención, satisface to-

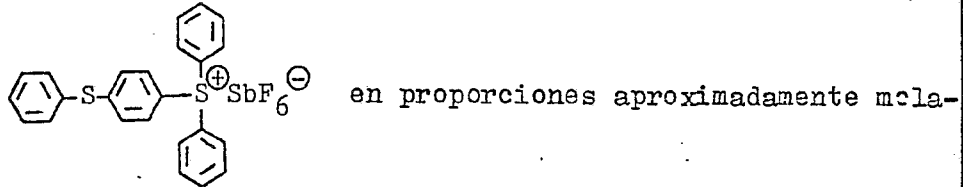
30

1 dos los criterios para uso como revestimiento sobre película móvil.

Ejemplos 10-13

5 Los ejemplos que siguen muestran el uso de aditivos constituidos por partículas para el revestimiento resistente a la abrasión a fin de reducir el coeficiente de fricción de la película revestida. El silano terminado en epoxi utilizado era una mezcla de γ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano y 1,4-butanodiol-diglicidiléter (60/40% en peso). El catalizador empleado era un catalizador sensible a la radiación ultravioleta de hexafluoroantimoniato de poliarilsulfonio constituido por una mezcla de $(C_6H_5)_3SSbF_6$ y

15



res 50/50. La resistencia a la abrasión era en todos los casos muy satisfactoria, como lo era la calidad óptica de los revestimientos.

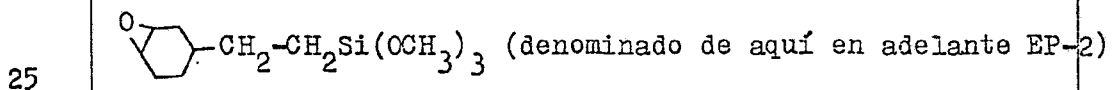
<u>Ejemplo</u>	<u>Gramos de Epoxi-Silano</u>	<u>% en peso de partículas</u>	<u>% en peso de catalizador</u>	<u>C_f</u>	<u>C_{fi}</u>
10	10	0,1 LV	0,2	0,22	< 0,3
11	10	0,5 LV	0,2	0,18	< 0,25
12	10	0,25 SY	0,2	0,23	< 0,35
13	10	0,5 BN	0,2	0,25	< 0,35

1 En los ejemplos anteriores, LV representa una
 partícula de sílice precipitada que tiene un tamaño aglo-
 merado medio de 3,5 micras. SY representa una partícula de
 sílice que tiene una pequeña cantidad de materia orgánica
 5 unida a ella y que tiene un tamaño aglomerado medio de 4
 micras, y BN representa una arcilla de montmorillonita mo-
 dificada con triálcoholilarilamonio que tiene una densidad
 de 1,8 y un tamaño de partícula dispersada de aproximada-
 mente 0,8 x 0,8 x 0,0025 micras. El tamaño de partícula
 10 individual de las sílices es mucho menor que 1 micra.

Como se puede ver por los ejemplos anteriores,
 todas las propiedades de la película revestida son satis-
 factorias. Es interesante indicar que la arcilla de mont-
 morillonita es un material opaco y sin embargo proporciona
 15 ba todavía buenas cualidades ópticas a la película cinema-
 tográfica en movimiento. La transmisividad estaba en todos
 los casos plenamente dentro de los límites requeridos.

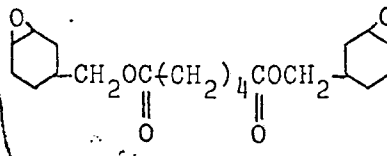
Ejemplos 14-22

Los ejemplos que siguen muestran el uso de adi-
 20 tivos oligómeros o polímeros a los revestimientos resis-
 tentes a la abrasión. El silano terminado en epoxi en los
 Ejemplos 14-16 es el mismo que en los Ejemplos 10-13. En
 los Ejemplos 17-19 se utilizaron mezclas de



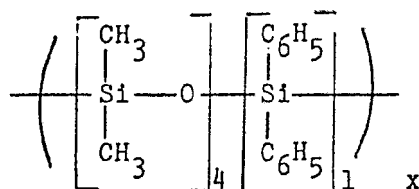
y dietilenglicol, mostrándose entre paréntesis la relación
 en peso de silano a glicol. En los Ejemplos 20 y 21 se em-
 plearon mezclas de EP-2 y

30



1 (denominado de aquí en adelante E-2). En el Ejemplo 22,
 se utilizaron EP-2, el epoxi-silano del Ejemplo 1, dietilen
 glicol y E-2, indicando los números entre paréntesis respec-
 5 tivamente las proporciones en peso relativas. El cataliza-
 dor era en todos los casos 0,2% de hexafluoroantimoniato
 de triarilsulfonio. El aditivo SF en los ejemplos indica
 un oligómero de la fórmula

10



en la que x es tal que la viscosidad del oligómero es 45-
 65 centipoises a 25°C y d = 1,03.

Ejemplo	Gramos de Epoxi-Silano	% en peso de aditivo	C _f	C _{fi}
14	Película sin re-vestimiento	-	0,34 [#] /0,23	> 45 / > 0,4
15	10	0,2 LS	0,19	0,23
16	10	0,4 LS	0,20	< 0,30
17	10 (9/1)	-	0,33	> 0,40
18	10 (9/1)	0,1 SF	0,20	0,30
19	10 (9/1)	0,2 LS	0,23	0,33
20	10 (7/3)	0,1 SF/0,2 LS	0,18	< 0,30
21	10 (5/5)	0,1 SF/0,2 LS	0,15	0,25
22	10 (3/3/1/3)	0,1 SF/0,2 LS	0,17	0,30

* El número superior indica el coeficiente de fricción para la base de acetato de celulosa, y el número inferior indica el coeficiente de fricción para la emulsión de gelatina endu-
recida.

1 Todos los curados se llevaron a cabo en menos
de 2 minutos utilizando una lámpara solar de 275 vatios
situada a 16 cm de la superficie revestida. Como se puede
ver por los resultados anteriores, se obtuvieron propieda-
5 des de fricción satisfactorias de acuerdo con la práctica
de la presente invención. Las cualidades ópticas y la re-
sistencia a la abrasión eran buenas en todos los ejemplos.
No se apreciaba moteado alguno, y la transmisividad era
muy satisfactoria.

10

Ejemplo 23

 7,82 gramos de γ -glicidoxipropiltrimetoxi-sila-
no se hidrolizaron parcialmente en etanol (40% de grupos
metoxi separados) con ácido clorhídrico. Se mezcló lo an-
terior con 1,96 gramos de un polímero formado por la hi-
15 drólisis parcial (50% de grupos etoxi separados) de dieto-
xidimetil-silano que tenía un peso molecular medio numéri-
co de aproximadamente 500 y (η_D) a 22°C de 1,399. Este
polímero actuaba para reducir el coeficiente de fricción
del revestimiento final. Esta composición se mezcló con
20 0,2 g de hexafluoroantimoniato de triaril-sulfonio, se
aplicó como revestimiento, y se irradió. El revestimiento
final era satisfactorio de acuerdo con todos los paráme-
tros concernientes a calidad óptica, resistencia a la
abrasión y coeficientes de fricción.

25

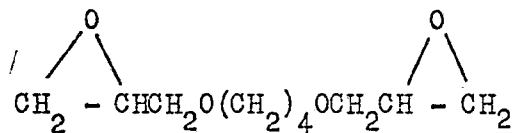
Ejemplos 24-25

30

 La Patente de EE.UU. Nº 4.026.826 hace referen-
cia al uso del agente tensioactivo FC-430 en composiciones
que incluyen polímeros basados en silanos terminados en
epoxi. FC-430 es el nombre comercial para un agente ten-
sioactivo de un éster alcohólico oligómero fluorado fabri-

1 cado por la Compañía 3M. Se evaluó éste por sus efectos
sobre las propiedades de fricción de revestimientos basa-
dos en silanos terminados en epoxi en este ejemplo.

5 A una composición que contenía 60 partes de
γ-glicidoxipropiltrimetoxi-silano y 40 partes de



10 se añadió 2% en peso del catalizador fotosensible de los
Ejemplos 10-13. A una mitad de esta composición se añadió
0,02% en peso de FC-430, y a la otra se añadió 0,3% en pe-
so. Ambas composiciones se aplicaron como revestimiento so-
bre película de acetato de celulosa y se curaron por expo-
sición a radiación ultravioleta durante 2 minutos.

15 En ambos casos, los resultados demostraron coefi-
cientes de fricción dinámica contra el acero estañado y pa-
ra la película contra sí misma superiores a 0,4. La Paten-
te de EE.UU. Nº 4.026.826 muestra el uso de aproximadamen-
te 0,01% en peso de este agente tensioactivo (p. ej., Ejem-
20 plo 2). Este tensioactivo no producía revestimientos que
tuviesen las propiedades de fricción deseadas. Estos ejem-
plos están, por supuesto, fuera del alcance de la presen-
te invención.

25 Cuando los materiales descritos en esta memoria
como reductores de las propiedades de fricción de revesti-
mientos resistentes a la abrasión se añadieron a composi-
ciones que contenían este agente tensioactivo, las propie-
dades de fricción se llevaron dentro de los límites requere-
ridos para su utilidad en película móvil, particularmente
30 para película cinematográfica.

1

Ejemplos 26-31

5

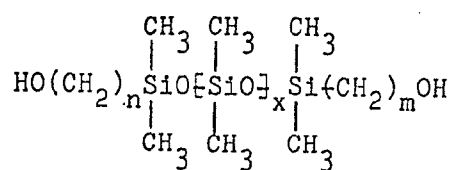
10

Los ejemplos siguientes evaluaron otros aditivos útiles para reducir el coeficiente de fricción de revestimientos resistentes a la abrasión sobre película móvil. Todas las composiciones se aplicaron como revestimiento sobre película de 35 mm por el lado de la emulsión con una varilla enrollada de alambre nº 3 y se curaron en presencia del catalizador sensible a la radiación de los Ejemplos 10-13 durante 2 minutos con una lámpara ultravioleta de 275 vatios a un espesor de aproximadamente 8 micras.

15

Las composiciones comprendían 6 partes de γ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano y 4 partes del diepóxido de los Ejemplos 24 y 25. Se utilizó 0,2% en peso de la organosilicona líquida del Ejemplo 9, con los materiales siguientes: Ejemplo 26, 0,1% de negro de humo; Ejemplo 27, 0,1% de dióxido de titanio; Ejemplo 28, 0,5% de ácido esteárico; Ejemplo 29, 2% de

20



25

donde m, n, y x son números enteros tales que la composición tiene una viscosidad de 320 centistokes a 25°C, un peso molecular de 2400, y un peso equivalente de OH de 1200; Ejemplo 30, 2% de un derivado de monoestearato de sorbitán que tiene una cadena de poli(óxido de etileno) de 20 unidades en él; Ejemplo 31, 1% de un triestearato de sorbitán que tiene una cadena de poli(óxido de etileno) de 20 unidades en él. Los resultados fueron como sigue:

	<u>Ejemplo</u>	<u>C_f</u>	<u>C_{fi}</u>
1	26	0,18	0,15
	27	0,18	0,15
	28	0,12	0,23
5	29	0,15	0,05
	30	0,21	0,25
	31	0,16	0,25

10 Cada uno de estos materiales era útil para reducir los coeficientes de fricción para los revestimientos resistentes a la abrasión de la presente invención.

15 Las composiciones de revestimiento de la presente invención que contienen mezclas de los silanos lineales terminados en epoxi y los silanos cicloalifáticos terminados en epoxi descritas arriba son composiciones deseables. Los comonomeros cicloalifáticos tienden a incrementar la flexibilidad de los revestimientos finales, lo cual es usualmente deseable.

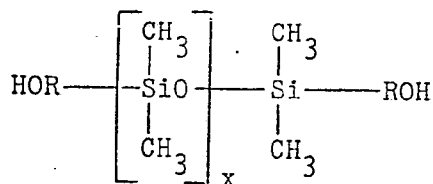
Ejemplos 32-43

20 La Tabla 2 siguiente muestra la correlación de la aceptabilidad de los materiales con el hecho de pasar satisfactoriamente el ensayo. Los materiales tienen que pasar el ensayo ANSI a una velocidad de deslizamiento de aproximadamente 0,5 cm/seg o mayor para poder calificarse con éxito como un aditivo preferido. Estos materiales se aplicaron en forma de revestimiento como se ha descrito
25 previamente durante la selección de los materiales propuestos.

Tabla 2

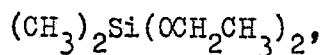
Ejemplo	Materiel	Coeficiente de fricción			
		Película revestida AR, ANSI	Película/Película	5% en CAB ANSI	Pasa +/Falla 0
32	FC-430	0,4	> 0,5	0,32	0
33	LS	0,15	0,19	0,20	+
34	SF	0,17	0,07	0,22	+
35	QS	0,15	0,05	0,15	+
36	MS	0,21	-	0,27	+
37	KS	0,19	0,28	0,37	0
38	NJ	0,20	0,25	0,28	+
39	SA	0,12	0,23	0,25	+
40	PE	0,29	0,50	0,27	0
41	TS	0,16	0,14	0,37	0
42	LE	0,13	0,02	0,22	+
43	ME	0,20	0,15	0,4	0

1 Los símbolos anteriores representan materiales como los que se han descrito previamente. Adicionalmente, QS representa



10 que tiene una viscosidad de 320 centistokes a 25°C, un peso molecular de 2400 y un peso equivalente de OH de 1200 y donde R es un grupo alifático,

MS es un producto hidrolizado en un 50% de



KS es $(\text{CF}_2\text{CFCl})_n$ donde n es un número entero mayor que 2,

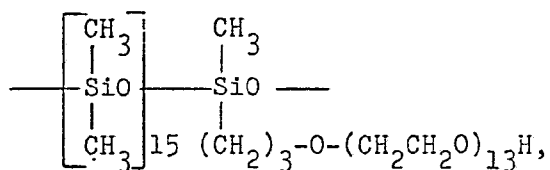
NJ es aceite de parafina,

SA es ácido esteárico,

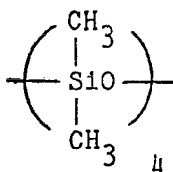
20 PE es poli(acrilato de etilo),

TS es monoestearato de sorbitán que tiene una cadena de poli(óxido de etileno) de 20 unidades en él,

LE es



1 y ME es un tetradimetilsiloxano cíclico de la fórmula:



5

Como se puede ver por los resultados anteriores, ciertos materiales que proporcionaban coeficientes de fricción bajos en el revestimiento resistente a la abrasión de los ejemplos anteriores no pasaban el ensayo de selección preferido. En la práctica real, estos aditivos eran útiles, pero no se comportaban tan bien como los materiales preferidos que pasaban satisfactoriamente el ensayo. El Ejemplo 43 muestra un material que no pasa el ensayo de selección preferido por sí mismo, pero se encuentra que es muy deseable cuando se utiliza en combinación con otros materiales y pasa el ensayo de selección preferido en tales combinaciones. El Ejemplo 40 exhibía una velocidad de deslizamiento menor que 0,1 cm/seg y fallaba en el ensayo de selección preferido por dicha razón. Se cree que este ensayo selecciona exactamente los materiales preferidos.

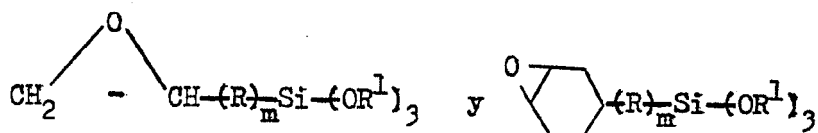
20

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Procedimiento para preparar una película transparente que contiene imágenes, revestida con una composición que comprende un silano terminado en epoxi, procedimiento que incluye las operaciones de: aplicar sobre al me--
15 nos una cara de dicha película un revestimiento resistente a la abrasión, en un espesor de 0,5 a 15,0 micras, a base de una composición que comprende al menos 30% en peso de un si--
20 lano terminado en epoxi, siendo dicho revestimiento tal que: 1) tiene un coeficiente de fricción contra el acero estañado comprendido entre 0,05 y 0,30, tal como se determina por ANSI PH 1.47-1972; 2) tiene un coeficiente de fricción dinámica
25 contra dicho revestimiento menor que 0,41, y 3) permite al menos un 75% de transmisión de toda la radiación entre 400 y 780 nm que es transmitida por dicha película que contiene --
imágenes sin dicho revestimiento; y curar dicha composición por irradiación bajo el control de un catalizador previamente
te incorporado en ella.

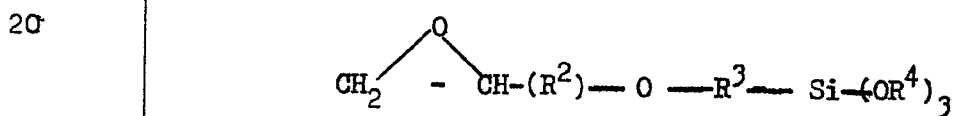
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho silano terminado en epoxi se representa por cualquiera de las fórmulas:



5 en las que R es un grupo hidrocarbonado divalente no hidrolizable de menos de 20 átomos de carbono, o un grupo divalente de menos de 20 átomos de carbono, cuya cadena principal se compone sólo de átomos de C, N, S, y O sin que existan en ningún caso dos heteroátomos adyacentes en la cadena principal
10 de dicho grupo divalente, R¹ es un grupo alifático de menos de 10 átomos de carbono, y m es 0 ó 1.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que R es un grupo hidrocarbonado no hidrolizable de menos de 20 átomos de carbono cuya cadena principal comprende sólo
15 átomos de C y O, y en el que R¹ es un grupo alcoholilo de menos de 10 átomos de carbono.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que dicho silano terminado en epoxi se representa por la fórmula:



20 en la que R² y R³ son independientemente grupos alcoholileno de 1 a 4 átomos de carbono, y R⁴ es alcoholilo de 1 a 4 átomos de carbono.
25

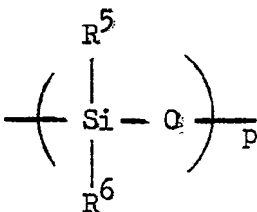
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, en el que dicha película que contiene imágenes es película cinematográfica.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que dicho revestimiento contiene suficiente material cons-

titud por partículas que tiene dimensiones de 0,05 a 25 micras.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, en el que dichas partículas comprenden al menos 30% en peso de sílice o dióxido de titanio.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que dicho revestimiento contiene de 0,05 a 15,0% en peso del revestimiento de un material oligómero o polímero que tiene al menos 5% en peso de dicho material constituido por unidades de siloxano de la fórmula:



en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre grupos alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono y grupos fenilo que tienen no más de 10 átomos de carbono, y p es un número entero positivo cuyo valor es al menos 1.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, en el que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo y toliilo.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, en el que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente entre metilo y fenilo.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que dicho silano terminado en epoxi está copolimerizado con polietilenglicol que tiene entre 2 y 10 unidades de etileno en él o con polipropilenglicol que tiene entre 2 y 10 unidades de propileno en él.

12*.- Procedimiento según las reivindicaciones -
1ª u 8ª, en el que dicho silano terminado en epoxi es γ -gli-
cidoxipropiltrimetoxi-silano.

5 13*.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que dicho revestimiento contiene de 0,05 a 15,0% en pe-
so del revestimiento de un material oligómero o polímero que
producirá un coeficiente de fricción menor que 0,3 a una ve-
locidad de deslizamiento mayor que 0,5 cm/seg de acuerdo con
el ensayo de Zollein.

10 14*.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PELICULA -
TRANSPARENTA QUE CONTIENE IMAGENES, REVESTIDA CON UNA COMPO-
SICION QUE COMPRENDE UN SILANO TERMINADO EN EPOXI*.

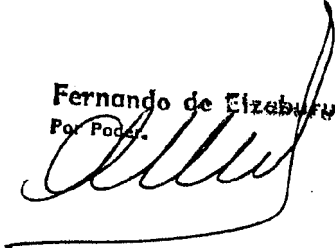
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31.JUL.1979

P.A.

20 Fernando de Elizaburu
Por Poder.



25

30