



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 166 955**

51 Int. Cl.:
C09D 183/08 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **97400701 .5**
86 Fecha de presentación : **27.03.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **0799873**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.1997**

54 Título: **Composición para un revestimiento no mojable, procedimiento de tratamiento de un acristalamiento con ayuda de la composición y productos obtenidos.**

30 Prioridad: **02.04.1996 FR 96 04095**
06.06.1996 FR 96 06972

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.05.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.08.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.08.2007**

73 Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Azzopardi, Marie-José;**
Talpaert, Xavier y
Gauthier, Fabienne

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 166 955 T5

ES 2 166 955 T5

DESCRIPCIÓN

Composición para un revestimiento no mojable, procedimiento de tratamiento de un acristalamiento con ayuda de la composición y productos obtenidos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento dotado de un revestimiento no mojable y al acristalamiento obtenido.

10 Los acristalamientos contemplados según la invención son acristalamientos de vidrio mineral y/u orgánico. Éstos se utilizan en concreto en el sector aeronáutico, ferroviario o automotriz. También se pueden utilizar en el sector de las edificaciones en el sector del interiorismo como, por ejemplo, es el caso de los paneles decorativos, para muebles, etc. El sustrato sobre el que es susceptible de aplicarse la composición de la invención puede estar también constituido por cualquier material que contenga grupos hidroxilo superficiales, como los productos de vidrio revestidos o no de 15 capas minerales y/o inorgánicas, cerámicas, vitrocerámicas, por ejemplo, placas calefactoras, productos vitrificados, hormigón, baldosas. Las aplicaciones contempladas por la invención pueden encontrarse por tanto en sectores tan diferentes como los de acristalamientos, electrodomésticos, edificaciones (ventanas), utensilios de cocina, mobiliario sanitario (lavabo, bañera), materiales de construcción, etc.

20 El carácter de mojabilidad al que se hace referencia, se basa en el hecho de que los líquidos polares o no polares se adhieren al sustrato formando una película molesta. Por mojabilidad, se designa también la tendencia de los sustratos para retener la escarcha, así como el polvo y las manchas de cualquier naturaleza, señales de dedos, cal, insectos, etc.

25 La presencia de agua, escarcha y/o manchas confiere un aspecto poco estético, una eventual disminución de la transparencia del sustrato, así como una alteración de la visión a través del mismo. Estas últimas son especialmente molestas cuando el sustrato es un acristalamiento utilizado en el sector del transporte.

30 Se conocían diferentes tipos de revestimientos no mojables. Las solicitudes de patente EP 492 417, EP 492 545 y EP 672 779 presentan en concreto una capa no mojable obtenida a partir de organosilanos fluorados. Según estos documentos, esta capa se obtiene aplicando sobre la superficie de un sustrato una solución que contiene organosilanos fluorados en un disolvente orgánico no acuoso. Como disolvente orgánico no acuoso, el documento EP 492 545 cita en particular n-hexadecano, tolueno, xileno, etc. Estos disolventes son especialmente apropiados para un clorosilano fluorado. Es igualmente posible, según este documento, utilizar un alcohol metílico o etílico, como disolvente, cuando el silano fluorado es un alcoxisilano fluorado. Sin embargo, es necesario proceder al depósito de la capa protegiéndola de la humedad, lo que plantea problemas prácticos de realización.

35 La invención tiene por objeto proporcionar una composición para un revestimiento, cuyas propiedades de mojabilidad sean satisfactorias y cuyo procedimiento de depósito sea especialmente simple y práctico. La composición de la invención puede, en concreto, depositarse sobre la superficie de un sustrato en presencia de humedad y especialmente expuesta a la atmósfera ambiental sin restricción de humedad.

40 La invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 que utiliza una composición hidrófoba y oleófoba. Esta composición consiste esencialmente según la invención, en al menos un alcoxisilano fluorado cuyas funciones alcoxi están directamente unidas al átomo de silicio, un sistema de disolvente(s) acuoso(s) que comprende al menos un alcohol y agua y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendida la proporción entre el agua y el alcohol entre 3 y 20% en volumen.

45 Además de los efectos hidrófobos, oleófobos, antilluvia, antiescarcha, antimanchas, antical, etc. aportados por esta composición, se obtienen otras ventajas en el caso de capas o apilamientos funcionales subyacentes. Este hecho se refiere especialmente a la solicitud EP-A1-0 692 463 que describe un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio, un apilamiento funcional, especialmente antirreflejo, de baja emisividad y/o conductor, recubierto por una capa hidrófoba y oleófoba.

50 En una configuración de este tipo, la composición utilizada según la invención protege al apilamiento funcional frente a las condiciones climáticas o a un eventual ataque químico, hidrolítico, lo que se traduce en este último caso, en una mejora del contenido en atmósferas calientes y húmedas y en resultados superiores en los ensayos con niebla salina neutra. Así, se obtiene un aumento de la durabilidad, véase una garantía de *cuasi*-permanencia de la función antirreflejo o de baja emisividad subyacente.

55 Además, la propiedad antiadherente del revestimiento hidrófobo y oleófobo según la invención es especialmente apreciable cuando recubre una capa o un apilamiento antirreflejo, ya que por el contrario éstos últimos se caracterizan por la persistencia de todo tipo de marcas indeseables sobre su superficie.

60 Se entiende por disolvente acuoso una mezcla de un alcohol, preferentemente un alcohol, por ejemplo un alcohol de bajo peso molecular como el metanol, etanol, butanol o isopropanol, y de agua.

65 Los silanos fluorados utilizados según la invención contienen una función hidrolizable susceptible de formar silanos de fórmula Si-OH. La naturaleza de esta función influye sobre la velocidad de hidrólisis de dicho silano. Ésta

ES 2 166 955 T5

La composición utilizada según la invención se aplica sobre al menos una parte de la superficie de un sustrato que comprende especialmente grupos OH susceptibles de reaccionar con el silano hidrolizado de la composición. El sustrato puede ser un vidrio mineral, un material plástico, como por ejemplo, polibicarbonato, o un soporte revestido con al menos una capa mineral y/o inorgánica.

Como capas cabe citar, por ejemplo, capas funcionales como capas antirrayadura, antiabrasión, antirreflejos, capas decorativas, de baja emisividad como se ha mencionado anteriormente.

La composición según la invención puede depositarse también sobre una capa al menos parcialmente degradada. Esta degradación puede deberse, por ejemplo, al envejecimiento natural o a una abrasión mecánica o química. Puede tratarse de una abrasión debida a frotamientos de un limpiaparabrisas o al impacto de la lluvia, granizo o choques. Si la capa regenerada sobre una capa degradada tiene un comportamiento igual al de la capa inicial, no es necesario proceder a una preparación de la superficie, como abrasión o pulido, antes de proceder al depósito de la composición de la invención.

Sin embargo, la durabilidad de la capa según la invención se mejora con un tratamiento previo del sustrato con ayuda de una composición de imprimación que contiene un silano de tipo SiX_4 , siendo X una función hidrolizable, por ejemplo, clorada o alcoxi.

En efecto, una imprimación aumenta la reactividad del vidrio, lo que tiene como consecuencia una mejor adherencia del silano fluorado. Además, la imprimación desorganiza la capa fluorada, permitiendo formarla con espesores mayores, al menos iguales a 100 Ångstrom, sin exceder en ningún caso de 500 Ångstrom: no se trata de capas mono-moleculares. El aumento de la cantidad de flúor depositado así obtenido se traduce por una durabilidad mayor en las condiciones de exposición a la radiación ultravioleta.

Por otra parte, con los valores anteriormente mencionados de espesor de la capa fluorada, una rayadura de ésta no es visible a simple vista.

La invención se refiere igualmente al procedimiento de fabricación de un acristalamiento provisto de un revestimiento hidrófobo y oleófobo.

El procedimiento de fabricación del acristalamiento comprende más precisamente las etapas siguientes:

- fabricación de la composición susceptible de constituir la capa hidrófoba y oleófoba,
- fabricación de la composición de imprimación,
- depósito de dicha composición sobre al menos una parte de la superficie del acristalamiento que se ha tratado con la composición de imprimación.

La fabricación de la composición comprende especialmente la mezcla del alcoxisilano fluorado de la invención con un sistema disolvente acuoso y al menos un catalizador. Esta mezcla se puede hacer en presencia de humedad y especialmente en condiciones atmosféricas. El producto obtenido es una solución reactiva por ejemplo durante 24 horas. Esta solución se deposita sobre al menos una parte de la superficie del acristalamiento, preferentemente entre 10 minutos y una hora después de su preparación. El depósito se efectúa por la puesta en contacto del acristalamiento con la solución. Esta puesta en contacto puede hacerse por cualquier medio, por ejemplo, por colada, pulverización, centrifugación, inmersión, remojo, mediante un rodillo aplicador, o cepillo, o preferentemente con un trapo. El sustrato puede estar a temperatura ambiente o calentado a una temperatura inferior a 300°C. Por encima de 300°C, la capa tiene el riesgo de degradarse.

El tratamiento de imprimación puede efectuarse mediante el mismo procedimiento de depósito que el utilizado para el depósito de la capa hidrófoba y oleófoba y utilizando el mismo sistema de disolvente acuoso y catalizador. La composición de imprimación puede contener de 0,001 a 5% en peso de SiX_4 . El tratamiento con la composición de imprimación tiene como efecto el aumento del número de sitios reactivos (sitios hidroxilos) del sustrato.

La superficie del acristalamiento a recubrir debe estar limpia. La limpieza del acristalamiento determina el número de sitios reactivos del sustrato susceptibles de reaccionar con los grupos alcoxisilanos hidrolizados. Tiene por objeto evitar la presencia de cualquier contaminación, esencialmente orgánicas, adsorbidas en la superficie del sustrato y susceptibles de oponerse a la reacción de los alcoxisilanos hidrolizados sobre los sitios reactivos del sustrato. La superficie del acristalamiento se limpia previamente, por ejemplo, con un tensoactivo.

Los sustratos preparados con las capas de la invención son a la vez hidrófobos y oleófobos. Resisten bien a las radiaciones ultravioletas, a las agresiones químicas y a la abrasión mecánica. Se utilizan ventajosamente como sustratos antilluvia, antigranizo, antimanchas, anticontaminantes, antical,... Son especialmente útiles como acristalamientos en vehículos terrestres, aeronáuticos o para edificaciones.

ES 2 166 955 T5

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran las características y ventajas de la invención:

- el ejemplo 1 ilustra el carácter no mojable de la capa según la invención,
- el ejemplo 2 es un ejemplo comparativo del ejemplo 1,
- el ejemplo 3 ilustra la resistencia a la abrasión de una variante de la invención,
- el ejemplo 4 es un ejemplo comparativo del ejemplo 3,
- los ejemplos 5a y 5b ilustran un tratamiento previo del sustrato con una composición de imprimación.

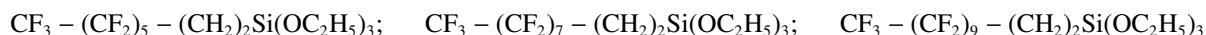
La resistencia a la abrasión de la capa se mide mediante el ensayo denominado "de limpiaparabrisas". Las muestras están sometidas a la acción de una escoba de aproximadamente 50 cm de longitud que ejerce una fuerza de 45 Newtons sobre la muestra. Después de un número dado de pasadas de ida y vuelta de la escoba, se mide el ángulo de contacto de una gota de agua.

Ejemplo 1

(Fuera de invención)

Se limpian cuatro muestras de vidrio flotado sílico-sodo-cálcico.

Cada muestra se trata con una solución que contiene una mezcla de perfluorotrialkoxisilano de fórmula:



en un sistema de disolventes que contiene etanol, un catalizador, en presencia de ácido acético y agua. La solución se aplica con un trapo. Sólo las proporciones de estos diferentes constituyentes varían según las muestras. Se utiliza etanol al 95%. En la siguiente tabla las proporciones de alcohol al 95% se han convertido en los correspondientes porcentajes de alcohol absoluto y agua. La hidrofobia de la capa así constituida se cuantifica midiendo el ángulo de contacto θ de una gota sobre dicha capa.

Los resultados son los siguientes:

Muestra	% de etanol absoluto	% de agua	% de ácido acético	% de silano	θ agua
1	85,5	4,5	10	0,1	90°
2	85,5	4,5	10	3	105 a 110°
3	76	14	10	0,1	100 a 105°
4	76	14	10	3	105 a 110°

Se considera que el carácter no mojable de la capa es satisfactorio cuando el ángulo de contacto inicial de una gota de agua sobre dicha capa es superior a 90°.

Este ejemplo ilustra el carácter hidrófobo de la capa obtenida.

Ejemplo 2

Ejemplo comparativo

Este ejemplo es un ejemplo comparativo del ejemplo 1.

Se tratan cuatro muestras de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo que las composiciones utilizadas no comprenden catalizador. Las proporciones de constituyentes del sistema de disolvente(s) varían igualmente. El etanol utilizado es etanol al 95%. En la tabla siguiente, se han convertido las proporciones de alcohol al 95% en los porcentajes correspondientes de alcohol absoluto y agua.

ES 2 166 955 T5

Los resultados son los siguientes:

Muestra	% de etanol absoluto	% de agua	% de silano	θ agua
1	95	5	0,1	61 a 70°
2	95	5	3	56 a 80°
3	85,5	14,5	0,1	40 a 70°
4	85,5	14,5	3	70 a 80°

El carácter no mojable de las capas obtenidas no es totalmente satisfactorio: los ángulos de contacto de una gota de agua sobre dicha capa son inferiores a 90°.

Ejemplo 3

(Fuera de la invención)

Se somete a una muestra de vidrio flotado de tipo silico-sodo-cálcico a cuatro tratamientos sucesivos con una solución idéntica a la utilizada para tratar la muestra del ejemplo nº 4 del ejemplo 1. La capa inferior sobre la que se deposita con un trapo la composición de la invención es, cada vez, previamente degradada con el ensayo denominado "de limpiaparabrisas".

Los resultados son los siguientes:

	Mojabilidad de la subcapa		Mojabilidad de la capa obtenida	
	θ	Número de ciclos de limpiaparabrisas utilizados para degradar la capa	θ inicial	θ después del ensayo de limpiaparabrisas
1 ^{er} tratamiento	-	-	105-110°	60° (50.000 ciclos)
2 ^o tratamiento	60°	50.000	100-105°	65° (70.000 ciclos)
3 ^{er} tratamiento	65°	70.000	110°	70° (100.000 ciclos)
4 ^o tratamiento	70°	100.000	115°	70° (100.000 ciclos)

Se considera que la resistencia a la abrasión de la capa es satisfactoria si el ángulo del contacto de una gota de agua sobre la capa es superior a 60° después del ensayo de limpiaparabrisas.

Este ejemplo ilustra una resistencia mejorada de la capa obtenida en una subcapa al menos parcialmente degradada.

Las regeneraciones sobre las capas previamente degradadas en el ensayo de barrido con limpiaparabrisas han presentado contenidos al menos equivalentes y, en determinados casos, superiores a los de la capa inicial. Se tiene inicialmente un θ agua de 60° después de 50.000 ciclos de limpiaparabrisas. Después de 3 ó 4 ciclos de abrasión con barrido con limpiaparabrisas y de replicación de la capa antilluvia, se obtiene un θ agua = 60° después de 100.000 ciclos de barrido del limpiaparabrisas.

ES 2 166 955 T5

Ejemplo 4

Ejemplo comparativo

5 Este ejemplo es un ejemplo comparativo con el ejemplo 3. Se somete a una muestra de vidrio flotado de tipo silico-sodo-cálcico a dos tratamientos con una solución que contiene 0,5% en volumen de un clorosilano fluorado de fórmula: $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_7\text{-(CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ en un disolvente no acuoso como el decano. Al igual que en el ejemplo 3, la primera capa obtenida con el primer tratamiento se degrada mediante el ensayo denominado "de limpiaparabrisas" antes de depositar la segunda capa.

10

Los resultados son los siguientes:

15

	Mojabilidad de la capa inferior		Mojabilidad de la capa obtenida	
	θ	Número de ciclos de limpiaparabrisas utilizados para degradar la capa	θ inicial	θ después del ensayo de limpiaparabrisas
1 ^{er} tratamiento	-	-	100-105°	70° (50.000 ciclos)
2 ^o tratamiento	65-80°	50.000	95-110°	95-110° (50.000 ciclos)

30

Este ejemplo ilustra la mala resistencia a la abrasión de una capa de la técnica anterior depositada sobre una capa inferior al menos parcialmente degradada: el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la capa obtenida y que se ha sometido a 50.000 ciclos de limpiaparabrisas es inferior como término medio a 60°.

35

Ejemplos 5a y 5b

Se procede como en el caso de la muestra 4 del ejemplo 1, excepto que el substrato se trata previamente con una composición de imprimación que contiene 76 partes de etanol absoluto, 14 partes de agua, 10 partes de ácido acético y 1 parte de silano del tipo SiX_4 , concretamente una parte de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ para el ejemplo 5a y una parte de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ para el ejemplo 5b.

40

Los resultados son los siguientes:

45

Ejemplo	θ inicial	θ después del ensayo de limpiaparabrisas
5a	105°	100° después de 250.000 ciclos
5b	110°	90° después de 100.000 ciclos

50

55

En comparación con el primer tratamiento de la tabla del ejemplo 3, se observa una mejoría significativa del contenido de la capa hidrófoba y oleófoba sometidas al ensayo de limpiaparabrisas.

60

65

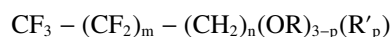
ES 2 166 955 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento provisto, sobre al menos una parte de su superficie, de una capa hidrófoba y oleófoba, **caracterizado** porque comprende especialmente las etapas siguientes:

- preparación de una composición de imprimación obtenida a partir de una mezcla de un silano SiX_4 , siendo X una función hidrolizable, con un sistema de disolvente(s) acuoso(s) y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando el contenido de silicio comprendido entre 0,001 y 5% en peso de la composición.

10 - preparación de una composición obtenida a partir de una mezcla de un alcoxisilano fluorado de fórmula:



15 con:

- $m = 0$ a 15
- $n = 1$ a 5
- $p = 0, 1, 2$
- R = alquilos
- R' = alquilo o H

20 con un sistema de disolvente(s) acuoso(s) que comprende al menos un alcohol y agua y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendida la proporción entre el agua y el alcohol entre 3 y 20% en volumen.

- 25
- tratamiento de al menos la parte de la superficie del acristalamiento destinada a recibir la capa hidrófoba y oleófoba, previamente, con dicha composición de imprimación,
 - 30 - depósito de la composición obtenida a partir de la mezcla de alcoxisilano fluorado con el sistema de disolvente(s) acuoso(s) sobre la parte de la superficie del acristalamiento tratada previamente con dicha composición de imprimación.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el alcohol es un alcohol que se elige entre metanol, etanol, butanol e isopropanol.

40 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la proporción de agua con relación al alcohol en el sistema de disolvente(s) acuoso(s) es del orden de 10% en volumen.

45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el depósito de la composición obtenido a partir de la mezcla de alcoxisilano fluorado con el sistema de disolvente(s) acuoso(s) se hace con un trapo.

50 5. Procedimiento según una de las la reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la composición obtenida a partir de la mezcla de alcoxisilano con el sistema de disolvente(s) acuoso(s) se deposita como máximo 24 horas, preferentemente entre 10 minutos y 1 hora, después de su preparación.

55 6. Acristalamiento obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Acristalamiento según la reivindicación 6, que comprende al menos una capa o un apilamiento funcional, recubierto(a) con una capa hidrófoba y oleófoba.

60

65