



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 931**

51 Int. Cl.:
C08J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002415 .5**

96 Fecha de presentación : **07.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1816155**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

54 Título: **Superficies que reducen o que evitan la adhesión.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.11.2011

73 Titular/es: **GEBERIT INTERNATIONAL AG.**
Schachenstrasse 77
8645 Jona, CH

72 Inventor/es: **Hirayama, Martina y**
Meier, Lorenz

74 Agente: **Botella Reyna, Antonio**

ES 2 367 931 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 367 931 T3

DESCRIPCIÓN

Superficies que reducen o que evitan la adhesión.

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a superficies modificadas, en particular a superficies que, debido a la aplicación de una capa superficial especial, reducen la adhesión o evitan la adhesión de distintos depósitos.

10 Estado de la técnica

La formación de depósitos de cualquier tipo, ya sean de naturaleza inorgánica, como cal u hollín, de naturaleza orgánica, como películas de grasa, o de naturaleza biológica, como biopelículas, es un tema conocido desde hace tiempo y muy investigado.

15 La prevención de los depósitos de cal o de depósitos calcáreos es un problema muy importante en todos los sistemas de conducción de aguas, como tomas de agua y desagües, lavadoras, calentadores, etc. Hasta ahora, la prevención de los depósitos se ha acometido fundamentalmente mediante el tratamiento del agua calcárea, por ejemplo, mediante la adición de sustancias fijadoras de calcio, como fosfatos, zeolitas y polímeros adecuados como, por ejemplo, ácido poliaspártico, o mediante la eliminación del calcio por medio de intercambiadores de iones o por tratamiento magnético.

Otros depósitos, cuya necesaria eliminación consume mucho tiempo son

- 25 - hielo, por ejemplo sobre los parabrisas de los automóviles o en los aviones,
- depósitos de suciedad por contaminación ambiental en los vidrios de las ventanas y fachadas de las casas,
- pintadas
- 30 - biopelículas.

35 En estos campos no es posible influir en las sustancias que forman los depósitos en su entorno natural y, por lo tanto, el desarrollo en los últimos años se ha dirigido a superficies de estructura especial (efecto loto). En cuanto a la prevención de biopelículas, además de sustancias biocidas, como plata o compuestos orgánicos de estaño, se han estudiado también modificaciones de las superficies mediante la aplicación de capas adsorbentes, en particular SAM (monocapas autoensambladas), pero con resultados muy dispares. Por lo tanto, el documento WO 2004/078930 propone modificar la superficie por medio de polimerización superficial.

40 El objetivo de la presente invención fue hacer disponible una superficie tratada que pudiera prepararse fácilmente y que pudiera emplearse contra diversos depósitos, en particular también para evitar los depósitos que contienen sustancias inorgánicas, como los depósitos de cal, o bien reducir su adhesión a las superficies.

45 Descripción de la invención

Este objetivo se consiguió mediante la puesta a disposición de sustratos con una superficie que reduce la adhesión o evita la adhesión, en que la superficie del sustrato está provista de una capa superficial que reduce la adhesión o evita la adhesión y que presenta, al menos en una capa más externa cercana al disolvente, polímeros modificadores de la superficie que se extienden en el entorno de la superficie y en que la capa modificadora de la superficie presenta un ángulo de retroceso $< 40^\circ$ y los polímeros modificadores de la superficie tienen una proporción de heteroátomos ≤ 4 .

55 Una proporción de heteroátomos ≤ 4 ha resultado ser esencial para los disolventes objetivo hidrófilos, en particular agua y disoluciones acuosas, mientras que para disolventes objetivo hidrófobos la proporción de heteroátomos es preferentemente > 4 .

Tales superficies son adecuadas para la prevención o la reducción de la adhesión de depósitos inorgánicos y/o orgánicos y/o biológicos.

60 El término polímero, según se usa en relación con las cadenas modificadoras de la superficie, en particular las cadenas contenidas en la capa más externa cercana al disolvente, comprende también oligómeros. Normalmente son adecuadas cadenas a partir de aproximadamente 8 átomos, preferentemente al menos 12 átomos en la cadena principal o en la cadena más larga para los polímeros ramificados, en lo que debe haber presentes al menos 2 y preferentemente 3 unidades monoméricas.

65 Un grado de heterosustitución de 4 como máximo significa que hay un máximo de 4 átomos de C (o átomos de Si) por cada heteroátomo, en particular O y N, en algunos casos también S y P. Los contraiones también se consideran para la determinación de la proporción de heteroátomos, pero no los átomos de hidrógeno ni los iones de hidrógeno.

ES 2 367 931 T3

La presente invención no se refiere solamente a disoluciones sino también a emulsiones y suspensiones. Por lo tanto, en lo que sigue se hablará de líquidos. Para las sustancias líquidas que forman una fase continua se usa también en el caso de suspensiones y emulsiones el término disolvente.

5 Sin que la invención tenga que verse limitada por esta interpretación de los resultados anteriores, se supone que los buenos resultados obtenidos con las superficies según la invención son debidos a que los polímeros tienen una alta solubilidad y/o hinchabilidad en el disolvente objetivo, en particular en disoluciones acuosas. Para la preparación de las capas según la invención son especialmente adecuados polímeros modificadores de la superficie que, como tales, es decir, en masa, presentan una solubilidad en el disolvente objetivo, en particular en agua o en una disolución
10 acuosa, de al menos 10 g/l. Como consecuencia de la elevada solubilidad, la superficie queda formada por una especie de capa líquida que evita la adhesión firme de depósitos. Otro criterio adicional que se considera ventajoso a causa de los resultados obtenidos hasta el momento es una elevada hinchabilidad en el disolvente objetivo. Debido a la hinchabilidad, el espesor y la estructura de la capa superficial se modifican incluso para cantidades de disolvente muy pequeñas, lo que actúa en contra de una adhesión firme o pegado de los depósitos. A este respecto, ventajosamente
15 la hinchabilidad de los polímeros que se usan para la preparación de la capa activa debe ser tal que el aumento de volumen (determinado en la masa del polímero) sea al menos del 20%, preferentemente al menos del 30%, respecto al volumen en estado seco.

Para que la hinchabilidad, al igual que la solubilidad, puedan desarrollar totalmente su efecto, es importante que
20 los polímeros no estén demasiado próximos entre sí en la capa más externa cercana al disolvente. Una capa adecuada según la invención se caracteriza por un ángulo de retroceso $< 40^\circ$, preferentemente $< 30^\circ$, con preferencia especial $< 20^\circ$ y en particular $< 10^\circ$ respecto al disolvente objetivo. Por ángulo de retroceso se entiende un valor especial del ángulo de contacto. Normalmente, el ángulo de contacto se determina estáticamente. Para el ángulo de retroceso se coloca una gota sobre una superficie y la gota vuelve a absorberse. El ángulo de retroceso se refiere al ángulo de
25 contacto determinado dinámicamente durante la absorción.

Por la capa más externa cercana al disolvente se entiende la capa o la parte de un recubrimiento superficial cuyas moléculas o cadenas se extienden libremente en el disolvente. Se trata de una capa de al menos aproximadamente 1 nm hasta al menos aproximadamente 10 nm de espesor y normalmente no más de 100nm de espesor. Debajo de esta
30 capa más externa cercana al disolvente puede haber colocada otra capa del mismo material que puede ser bastante más densa, o la capa situada debajo de esta capa más externa puede estar compuesta de otro tipo de moléculas que, en lo que sigue, se denominan anclajes o moléculas de anclaje y que preferentemente son polímeros de anclaje. Se supone que la ventaja de la menor cobertura superficial de la capa más externa consiste en que a pesar de la fijación de las moléculas es posible una especie de hinchado o solubilidad tridimensional y en que las moléculas pueden moverse
35 libremente alrededor de su punto de fijación.

Asimismo ventajosa para la buena movilidad es la elección especial del polímero o bien de los sustituyentes que contiene.

40 Los sustituyentes en el polímero o bien la polaridad misma de las cadenas de polímero dependen de la polaridad del disolvente objetivo. Para disolventes objetivo polares son adecuados grupos polares, como los grupos descritos a continuación a modo de ejemplo.

Para el uso en disolventes objetivo polares, en particular en disoluciones, suspensiones o emulsiones acuosas, el polímero modificador de la superficie puede contener unidades polares en la cadena principal y/o en las cadenas laterales modificadoras.

En particular han dado buen resultado los polímeros modificadores de la superficie con una proporción máxima de heteroátomos de 4.

50 Se prefieren fundamentalmente heteroátomos que no son donadores de hidrógeno y que no pueden desprotonarse, es decir, los heteroátomos preferidos están, por ejemplo, alquilados o, dicho de otro modo, los polímeros modificadores de la superficie contienen los menos grupos $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ y $-\text{NHR}$ posibles, en que R representa hidrógeno o cualquier resto orgánico pequeño que permitirla la desprotonación o bien la formación de puentes de hidrógeno de la amina. En general, como máximo el 40% de los grupos que contienen heteroátomos pueden desprotonarse y/o formar puentes de hidrógeno, preferentemente como máximo el 20%, en particular el 0%.

La movilidad de las moléculas modificadoras de la superficie se facilita también evitando grandes proporciones de centros de carbono con hibridación sp^2 (anillos aromáticos, carbonilos, ésteres, etc., en particular anillos aromáticos)
60 en la cadena de polímero. La cantidad de centros de carbono con hibridación sp^2 en la capa más externa cercana al disolvente debe ser como máximo del 50%, preferentemente como máximo del 10%, con preferencia especial del 0%, en que la cantidad de los centros C con hibridación sp^2 se calcula respecto a la cantidad total de átomos (sin H),

65 Los compuestos indicados a continuación son solamente ejemplos de moléculas modificadoras de la superficie, adecuadas para sistemas acuosos. Los polímeros pueden contener también dos o más sustituyentes diferentes entre los indicados a continuación, por ejemplo, además de $-\text{O}-\text{R}$, también $-\text{C}=\text{O}$ y/o $-\text{COOR}$ o ser copolímeros formados por monómeros o bien unidades, como se especifica en los polímeros indicados a continuación. Los polímeros pueden estar

ES 2 367 931 T3

presentes como isómeros constitucionales, configuracionales y conformacionales, en particular son también posibles distintos isómeros topológicos como polímeros lineales, polímeros ramificados, polímeros en estrella o polímeros en peine, así como reticulaciones.

5 Un anclaje que favorece la fijación a la superficie o bien el anclaje que causa la fijación o bien un grupo que sirve de anclaje se tratan separadamente.

Algunos polímeros modificadores de la superficie son, a modo de ejemplo:

- 10 - polímeros modificados con cadenas laterales,
- polioxialquilenos,
15 - polialquileniminas,
- poliamidas (sustituidas y sin sustituir),
- poliésteres,
20 - polieteruretanos,
- polieteramidas
- polisulfóxidos,
25 - polisulfonas,
- polímeros con fósforo.

30 Algunos ejemplos especiales de estos grupos se muestran en las fórmulas siguientes.

R1 se refiere a grupos de tipo carbonilo como formilo, acetilo o unidades de PEG con carbonilos terminales.

35 R2 se refiere a H, metilo, etilo, etilenoxi-R4, unidades de PEG de mayor longitud, en particular cadenas con 1 a 200 unidades de PEG, grupos modificados con ésteres o amidas, pero también oligoetileniminas modificadas o sin modificar.

R3 es una unidad de metilenoxi, modificada con grupos R1 o R2.

40 R4 es un grupo elegido entre R1 o R2.

R5 es -OR2 o -N(R2)₂.

45 R es un grupo elegido entre R1, R2, R3 o R4.

Todos los sustituyentes R, R1, R2, R3, R4 y R5 pueden ser, independientemente entre sí, iguales o distintos. Así por ejemplo, dentro de un sustituyente R2 = etilenoxi-R4, el resto R4 puede significar distintos R2, por ejemplo, de nuevo etilenoxi-R4, con lo que se define una cadena de polietilenglicol y/o R2 = hidrógeno, metilo o etilo, con lo que la cadena se interrumpe o bien se termina.

50 Posibles cadenas laterales activas preferidas:

Las cadenas laterales activas adecuadas pueden estar compuestas de miembros intermedios y elementos terminales.

55

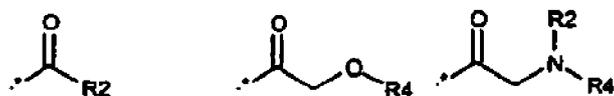
60

65

ES 2 367 931 T3

R1:

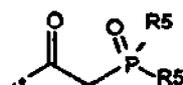
5



10



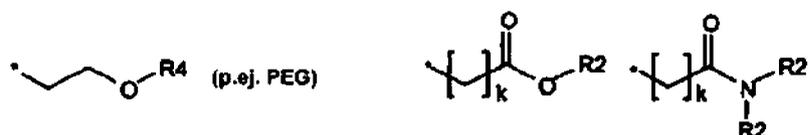
15



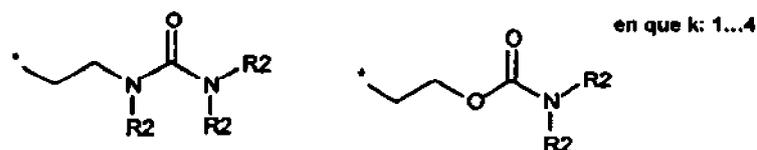
20

R2: -H, -Me, -Et

25

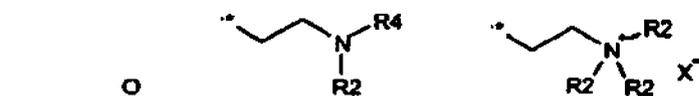


30

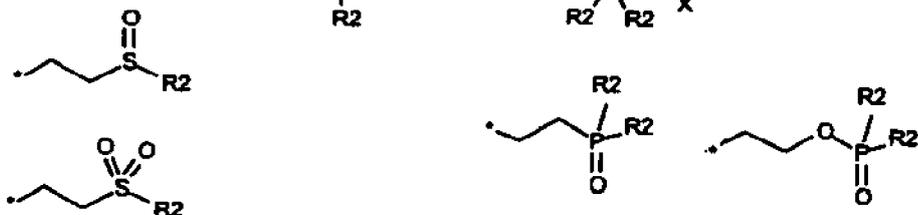


35

40



45



50



55

R3: -CH₂O-R1 o -CH₂O-R2
 R4: R1, R2
 R5: -OR2 o -N(R2)₂
 R: R1, R2, R3, R4

60

También se incluyen aquellos sustituyentes que están formados por componentes de los polímeros modificados con cadenas laterales.

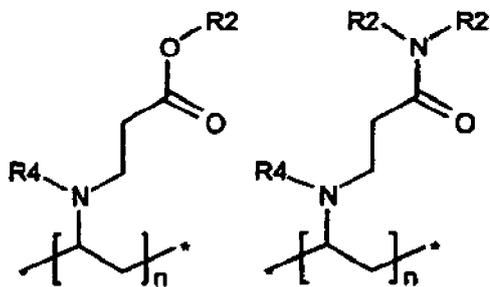
65

Ejemplos de polímeros modificados con cadenas laterales

5

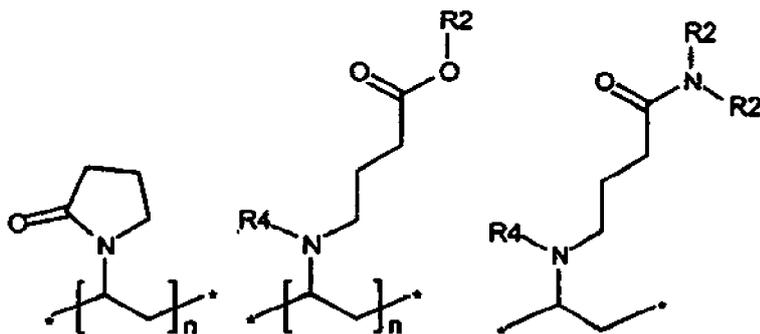
10

15



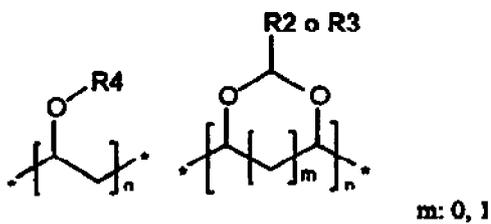
20

25



30

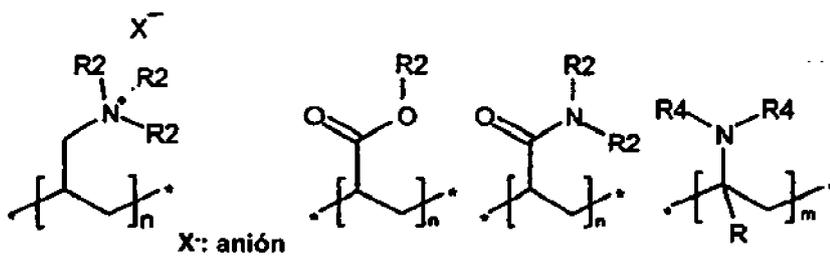
35



40

45

50



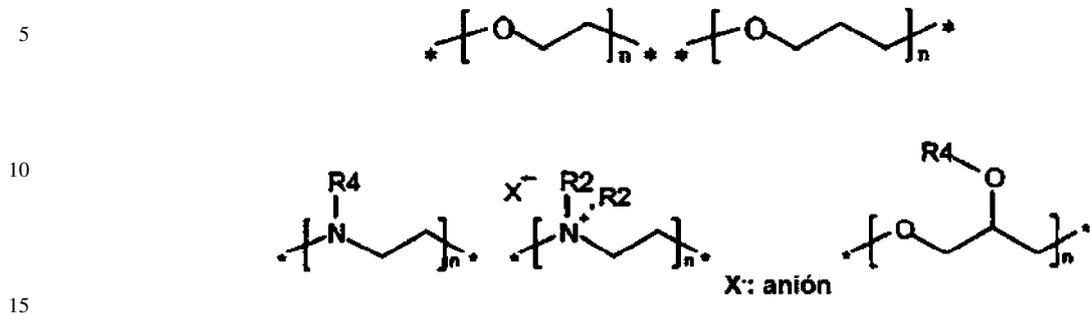
55

60

65

ES 2 367 931 T3

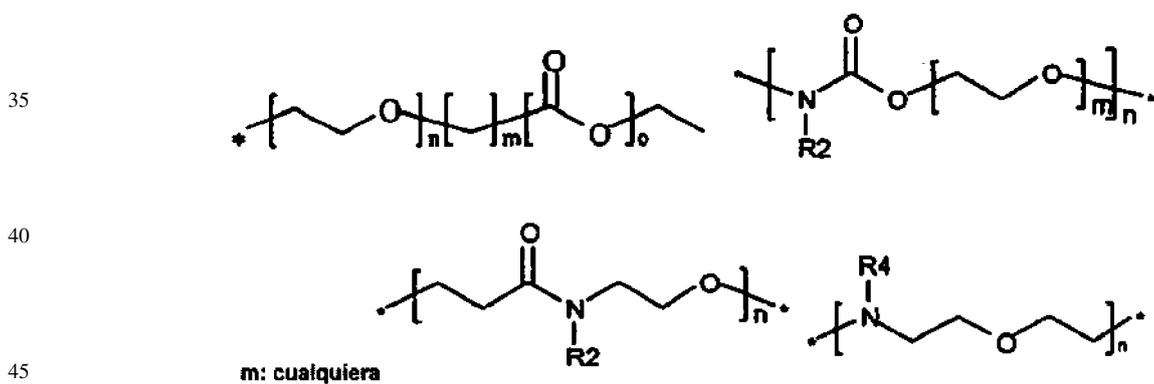
Ejemplos de polioialquilenos y polialquilenimas



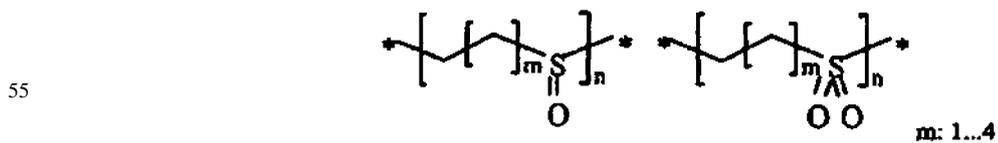
Ejemplos de poliamidas (sustituidas y sin sustituir)



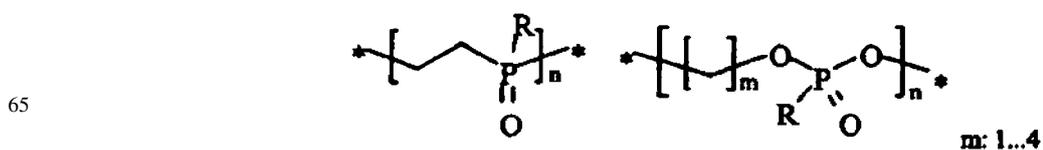
Ejemplos de polímeros mixtos: eterésteres, eteruretanos, eteramidas



Ejemplos de polisulfóxidos y polisulfonas



Ejemplos de polímeros con fósforo



ES 2 367 931 T3

Los polímeros pueden emplearse puros, es decir, en cada caso solamente un tipo de polímero, o mezclados con uno o varios otros tipos de polímeros.

5 Los polímeros más adecuados son polietilenglicoles, por ejemplo polietilenglicoles con un peso molecular medio de 100 g/mol hasta 10.000 g/mol, en particular de 300 g/mol a 2.000 g/mol. Igualmente adecuados, pero menos preferidos a causa de su baja solubilidad e hinchabilidad en líquidos puramente acuosos son los copolímeros de bloques que contienen polietilenglicol.

10 Para que los polímeros de la capa más externa cercana al disolvente se extiendan libremente en el líquido que rodea a la superficie, se prefiere que sus grupos que favorecen la solubilidad en el disolvente objetivo tengan poca o ventajosamente ninguna afinidad por la superficie del sustrato. De este modo puede evitarse que se orienten a lo largo de la superficie del sustrato en lugar de fundamentalmente en sentido transversal.

15 Para muchas aplicaciones es imprescindible una adhesión firme de los polímeros a la superficie del sustrato. Para mejorar la adhesión puede dotarse al polímero por un lado con un grupo que favorezca la fijación, el anclaje o la molécula de anclaje. Este anclaje puede ser un grupo monomérico, pero preferentemente el anclaje también es un polímero, un polímero de anclaje.

20 La adhesión entre el anclaje y el sustrato puede ser de naturaleza dipolar, iónica o covalente o el anclaje es tan lió-fobo que se adhiere a la superficie del sustrato. La conexión entre el anclaje y el polímero modificador de la superficie puede tener lugar asimismo por enlaces dipolares, iónicos o covalentes o por incorporación mecánica del polímero modificador de la superficie en una capa de anclaje, por ejemplo, un recubrimiento de sol-gel. La adhesión del polímero puede basarse también en la liofobia, ya sea directamente o después del tratamiento de la superficie del sustrato con una capa adherente.

25 Dado que las superficies de sustrato pueden presentar numerosos grupos superficiales diferentes, puede ser ventajoso prever y emplear distintos anclajes en polímeros modificadores de la superficie del mismo tipo, o distintos tipos de anclajes en polímeros de distinto tipo.

30 Un anclaje preferido es un polímero que presenta, por un lado, varios polímeros modificadores de la superficie y, por otro lado, numerosos grupos del mismo o de distinto tipo responsables de la fijación, por ejemplo, una polilisina con varios grupos polietilenglicol (PEG) unidos.

35 En una forma de realización especial, el anclaje es un recubrimiento de sol-gel, en el que el polímero se haya incorporado o al que está unido mediante enlaces iónicos o covalentes.

40 Los polímeros modificadores de la superficie fijados a un anclaje pueden formar una capa intermedia entre el anclaje y la capa más externa cercana al disolvente que es más densa que la capa más externa cercana al disolvente y que, por lo tanto, es menos hinchable que la capa más externa cercana al disolvente, menos densamente cubierta.

45 La preparación de una superficie modificada puede tener lugar de distintas maneras, por ejemplo, por polimerización superficial o por la formación de monocapas autoensambladas (SAM), en lo que, en ambos casos, ventajosamente debe tenerse en cuenta que no tenga lugar una cobertura demasiado intensiva de la superficie o bien una cobertura demasiado intensiva de la capa más externa cercana al disolvente. Esto puede conseguirse, por ejemplo, si se dispone de un número limitado de grupos que permiten la reacción del anclaje con el polímero modificador de la superficie y/o si se dispone de una menor cantidad de polímeros modificadores de la superficie, con lo que estos solo son suficientes para una cobertura superficial limitada (por ejemplo, por reacción con una parte de los grupos terminales de las SAM) y/o si el tiempo de reacción o la temperatura de reacción se eligen de tal manera que solamente tiene lugar una cobertura limitada.

50 Los polímeros también pueden aplicarse sobre las superficies mediante radicales. Para ello pueden generarse radicales superficiales, por ejemplo mediante haces de electrones, iniciadores de radicales térmicos o fotoiniciadores con radiación UV. Los radicales superficiales pueden servir después para la formación de polímeros, por ejemplo, mediante la polimerización de monómeros por radicales libres.

55 En una variante del procedimiento, un anclaje polimérico, por ejemplo de polisiloxano, se hace reaccionar con un iniciador de radicales, por ejemplo el fotoiniciador de radicales metoxialilbisfenilmetanoéter, y a continuación el polímero de anclaje se une a la superficie del sustrato que ha de modificarse. A través de la activación del iniciador es posible la unión de una cadena lateral polimérica a partir de una disolución adecuada.

60 En una segunda variante, el polímero, por ejemplo PEG, se une a un polímero que actúa de anclaje, por ejemplo un polímero de siloxano y la disolución que contiene el polímero de anclaje modificado se usa directamente para el recubrimiento de la superficie del sustrato.

65 En una tercera variante, un polímero con un extremo alilo se une a un monómero capaz de formar un gel-sol, por ejemplo un silano. Este polímero con un extremo reticulante se aplica después sobre la superficie del sustrato en condiciones tales que permiten la formación de un gel-sol.

ES 2 367 931 T3

Los tiempos de reacción necesarios dependen fundamentalmente de la longitud de los polímeros modificadores de la superficie, es decir, los polímeros de mayor longitud requieren por lo general tiempos de reacción mayores.

5 El tratamiento de superficies según la invención es adecuado para la prevención o la reducción de la adhesión de depósitos que pueden ser de naturaleza inorgánica y/o orgánica y/o biológica, así como amorfos o salinos y/o formadores de cristales.

10 La formación del depósito no tiene que producirse necesariamente a partir de un líquido (ensuciamiento de los vidrios de las ventanas, hollín). Sin embargo, la eliminación de las sustancias no deseadas (por ejemplo, cal) tiene lugar en el disolvente objetivo, bien de manera continuada, de modo que no se observe ningún depósito o mediante un sencillo lavado.

15 Los depósitos que contienen sustancias inorgánicas comprenden cal, incrustaciones por la orina, incrustaciones de calderas, hielo, hollín, depósitos debidos a la contaminación del aire, incluido el polen y mezclas de los mismos, en que las superficies tratadas se emplean muy ventajosamente para la prevención de los depósitos calcáreos.

20 Como depósitos orgánicos se señalan en el marco de esta invención todo tipo de depósitos orgánicos que no sean de origen directamente biológico, es decir, barnices, pinturas, plásticos, grasas, aceites, etc. y en parte también hollines.

Los depósitos biológicos comprenden en particular depósitos de proteínas y otros materiales celulares como biopelículas.

25 Los campos de aplicación o bien los aparatos sobre los que se aplicará ventajosamente una capa reductora de la adhesión según la invención se encuentran, por ejemplo, en el sector sanitario, en las conducciones de agua y de desagüe, etc., pero además también en intercambiadores de calor, cafeteras, contadores de agua, etc.

Breve descripción de las figuras

30 Otras configuraciones, ventajas y aplicaciones de la invención se deducen de las reivindicaciones subordinadas. Las figuras deberán ilustrar más la invención:

35 La figura 1 muestra una superficie de sustrato provista de cadenas poliméricas modificadoras de la superficie, en que en cada caso varias cadenas poliméricas están unidas al mismo polímero de anclaje, el cual, a su vez, presenta varios grupos que facilitan la adhesión a la superficie del sustrato.

40 La figura 2 muestra una superficie de sustrato provista de cadenas poliméricas modificadoras de la superficie que forman una capa densa a partir de la cual algunos extremos se extienden en una capa externa cercana al disolvente y en que cada polímero presenta al menos un anclaje.

La figura 3 muestra una superficie de sustrato modificada con un recubrimiento de sol-gel que actúa como anclaje, a partir del cual las moléculas modificadoras de la superficie ancladas en o sobre dicho recubrimiento se extienden en la capa más externa cercana al disolvente.

45 La figura 4 muestra un soporte de vidrio con el lado recubierto a la izquierda y el lado sin recubrir a la derecha después de un ensayo de deposición de cal.

Modos de realización de la invención

50 Un criterio fundamental de la capa más externa de polímero modificador de la superficie es el ángulo de retroceso.

55 Al igual que el ángulo de contacto, el ángulo de retroceso se determina con un aparato medidor del ángulo de contacto. Mientras que para la medición del ángulo de contacto estático se coloca cuidadosamente sobre la superficie una gota con un volumen de 10 μ l de un disolvente objetivo (por ejemplo, agua) o una mezcla de disolventes objetivo y después de 5 segundos la imagen de la gota se analiza electrónicamente, el ángulo de retroceso se determina durante la absorción de una de estas gotas con una velocidad de 60 μ l/min.

60 Otra característica de las capas modificadoras de la superficie que son adecuadas para disolventes polares, en particular para líquidos acuosos, es la proporción de heteroátomos. Esta puede determinarse, por ejemplo, mediante el análisis de la capa superior por medio de XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos x).

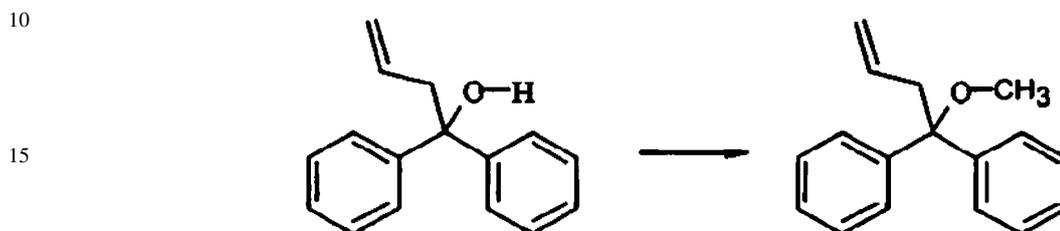
A continuación, la invención se explicará en más detalle mediante ejemplos de realización concretos:

65

Ejemplo 1

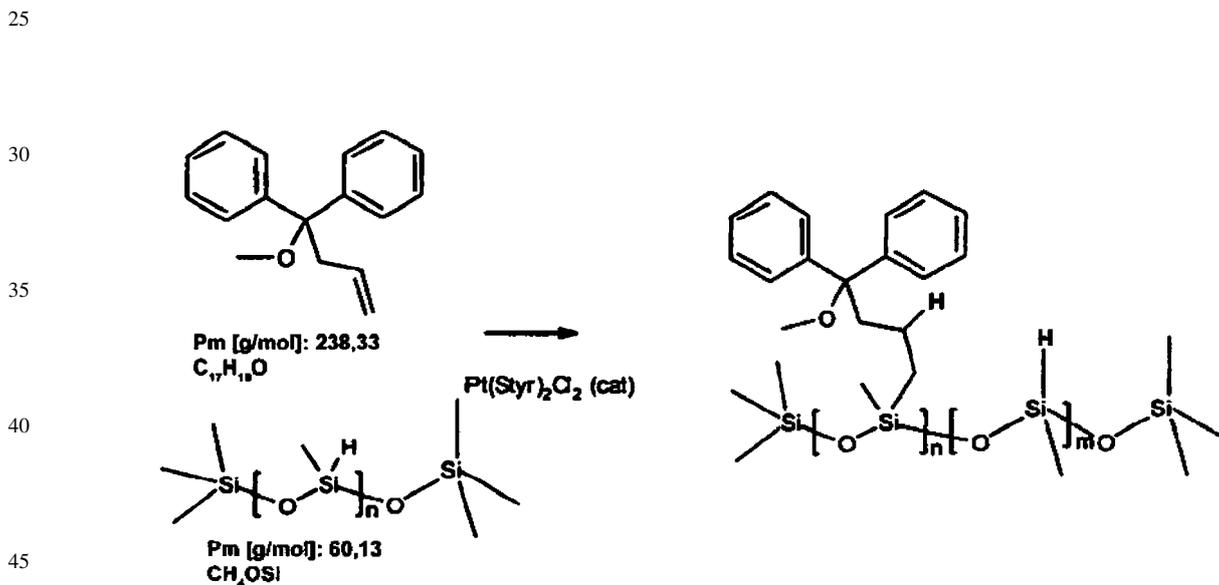
Preparación del iniciador de radicales

5 El metoxialilbisfenilmetanoéter usado como fotoiniciador de radicales se preparó por la síntesis de éteres de Williamson a partir de alilbisfenilmetanol.



Unión del iniciador de radicales a un polímero de anclaje

25 El iniciador de radicales se unió a la superficie a través de la activación de un grupo Si-H.



50 Realización detallada

55 Se mezclaron 0,5 g de polihidrometilsiloxano y 0,19 g de metoxialilbisfenilmetanoéter (0,1 eq) en 20 ml de tolueno (seco) con 5 mg de cis-diclorobis(stireno)platino(II) (Pt(Styr)₂Cl₂, catalizador) y la mezcla se agitó durante la noche. La disolución se usó directamente para unir el polímero fotoiniciador de radicales a una superficie de vidrio. Para ello se colocaron durante 3 h en la disolución láminas de vidrio limpiadas con KOH al 10%, bien lavadas con agua destilada y alcohol absoluto y secas (procedimiento análogo al de la patente de los EE. UU. nº 6.316.057).

Polimerización en la superficie

60 Las láminas de vidrio pretratadas como se describe anteriormente se colocaron en una disolución de éster de ácido acrílico y monometilpolietilenglicol (peso molecular 300 g/mol) en acetonitrilo y se sometieron a radiación UV durante 5 min. Después las láminas de vidrio se lavaron y secaron bien.

65

ES 2 367 931 T3

Ejemplo 2

Unión de PEG a un polímero de siloxano

- 5 Se mezclaron 0,5 g de polihidrometilsiloxano y 1,25 g de monometilmonoalilpolietilenglicoléter (peso molecular 340 g/mol; 0,5 eq) en 20 ml de tolueno (seco) con 5 mg de *cis*-diclorobis(stireno)platino(II) ($\text{Pt}(\text{Styr})_2\text{Cl}_2$, catalizador) y la mezcla se agitó a 50°C en atmósfera de N_2 durante 16 h. La disolución recién preparada se usó después directamente para el recubrimiento.

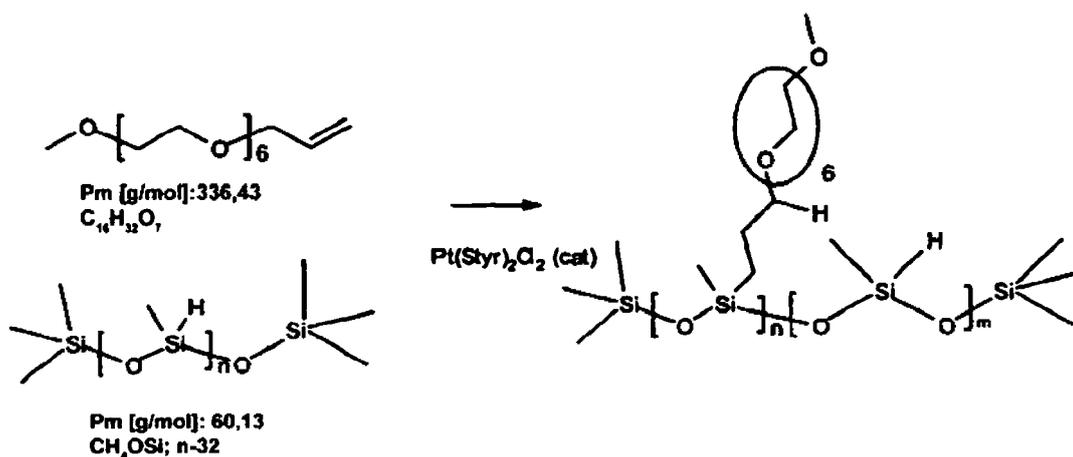
10

15

20

25

30



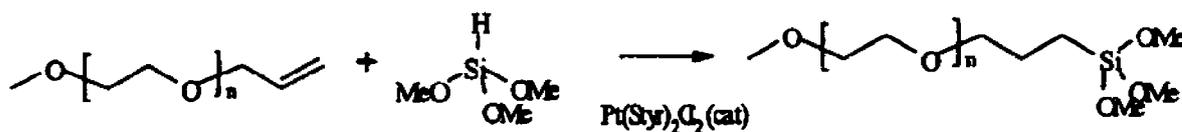
Unión del polímero de siloxano modificado a una superficie de vidrio

- 35 Láminas de vidrio limpiadas con KOH al 10%, bien lavadas con agua destilada y alcohol absoluto y secas se colocaron durante 3 h en la disolución preparada como se describe anteriormente. En ello se unieron a la superficie los grupos Si-H que todavía no habían reaccionado (véase también la patente de los EE. UU. 6.316.057).

Ejemplo 3

Acoplamiento de Alil-PEG 750 a silano

45



50

- Una mezcla de 5 ml de tolueno, 4 ml de alilmetilpolietilenglicol (aproximadamente 800 g/mol), 6 ml de trimetoxisilano y 5 ml del complejo cloruro de platino(II)-bisestireno como catalizador se agitaron a 75°C durante 24 h. La mezcla se concentró después y se usó posteriormente como tal.

55

Recubrimiento de sol-gel

- 60 A 4 ml de PEG se añadieron 10 ml de alcohol isopropílico y 2 ml de ácido clorhídrico a 0,01 mg/l y la mezcla se incubó durante 16 h a temperatura ambiente. Después la mezcla se diluyó con alcohol isopropílico a 100 ml. La muestra (por ejemplo, las láminas de vidrio) se sumergieron durante 10 s, se extrajeron lentamente y se secaron a 120°C.

65

ES 2 367 931 T3

Ejemplo 4

Efecto del recubrimiento

5 Las láminas de vidrio tratadas según el ejemplo 3 mostraron un fuerte efecto antiadhesión, incluso después de un lavado intensivo y se emplearon para una prueba de calcificación.

La prueba de calcificación se llevó a cabo de la manera siguiente:

10 Como cámara de muestras se usó una caja de plástico con buen cierre de 10 cm x 6 cm y 2 cm de altura con un orificio de ventilación de 3 mm en la tapa. Para los ensayos se usó una disolución recién preparada de cloruro de calcio e hidrogenocarbonato de calcio con una concentración de iones de Ca^{2+} de 10 mmol/l y de iones de hidrogenocarbonato de 20 mmol/l. Los soportes de muestras de vidrio, con un tamaño de 8 cm x 3 cm, se colocaron en la cámara de
15 muestras después del recubrimiento según los ejemplos 1 a 3. La circulación de la disolución de calcificación se consiguió con un agitador de hélice a 100 rpm. Las muestras se extrajeron de la cámara después de 3 h, 16 h y 64 h, se lavaron ligeramente y se analizó su calcificación.

20 La superficie tratada de esta manera mostró la presencia de cal. Sin embargo, esta no estaba adherida y pudo lavarse fácilmente.

Aunque que en la presente solicitud se describen realizaciones preferidas de la invención, ha de señalarse claramente que la invención no se limita a estas y que puede realizarse de otra manera dentro de la amplitud de las reivindicaciones siguientes.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sustrato para uso en disolventes objetivo polares, en particular disoluciones, suspensiones o emulsiones acuosas, con una superficie que reduce la adhesión o evita la adhesión, en que la superficie está provista de una capa superficial que reduce la adhesión o evita la adhesión que presenta, al menos en una capa más externa y, en uso, cercana al disolvente, polímeros modificadores de la superficie que se extienden en el entorno de la superficie y en que la capa presenta un ángulo de retroceso $< 40^\circ$ y los polímeros modificadores de la superficie tienen una proporción de heteroátomos ≤ 4 , en que el ángulo de retroceso corresponde al ángulo de contacto determinado dinámicamente durante la absorción de una gota colocada sobre la superficie, una proporción de heteroátomos o un grado de heterosustitución de 4 como máximo significa que hay un máximo de 4 átomos de C o átomos de Si por cada heteroátomo y por la capa más externa cercana al disolvente se entiende la capa o parte del recubrimiento superficial cuyas moléculas o cadenas se extienden libremente en el disolvente.

2. Sustrato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ángulo de retroceso es $< 30^\circ$, en particular $< 20^\circ$, con preferencia especial $< 10^\circ$.

3. Sustrato según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la hinchabilidad es tal que el aumento de volumen (determinado en masa) es al menos del 20% respecto al volumen en estado seco y/o la solubilidad en el disolvente objetivo es al menos de 10 g/l.

4. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa más externa cercana al disolvente tiene un espesor de al menos 1 nm hasta al menos 10 nm.

5. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa más externa cercana al disolvente tiene un espesor máximo de 100 nm.

6. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como máximo el 40% de los grupos que contienen heteroátomos pueden desprotonarse y/o formar puentes de hidrógeno, preferentemente como máximo el 20%, en particular el 0%.

7. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la cantidad de centros de C con hibridación sp^2 en la capa más externa cercana al disolvente es como máximo del 50%, preferentemente como máximo del 10%, en particular se prefiere el 0%.

8. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los polímeros modificadores de la superficie son mezclas de polímeros modificadores de la superficie.

9. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los polímeros modificadores de la superficie se eligen del grupo compuesto de:

- polímeros modificados con cadenas laterales,
- polioxialquilenos,
- polialquileniminas,
- poliamidas (sustituidas y sin sustituir),
- poliésteres,
- polieteruretanos,
- polieteramidas
- polisulfóxidos,
- polisulfonas,
- polímeros con fósforo.

10. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los polímeros modificadores de la superficie contienen polietilenglicol o están compuestos de este.

11. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los polímeros modificadores de la superficie de la capa más externa cercana al disolvente se adhieren a la superficie del sustrato mediante un anclaje y, dado el caso, una capa intermedia más densa de polímero modificador de la superficie.

ES 2 367 931 T3

12. Sustrato según la reivindicación 11, **caracterizado** porque hay más de un tipo de anclaje por cada tipo de polímero modificador de la superficie.
- 5 13. Sustrato según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque el anclaje es un recubrimiento de sol-gel.
14. Sustrato según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque el anclaje es un polímero con varios grupos del mismo o de distinto tipo responsables de la adhesión al sustrato.
- 10 15. Sustrato según una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** porque la conexión del polímero con el anclaje y/o del anclaje con la superficie del sustrato se basan, independientemente entre sí, en una unión liófila, iónica o, preferentemente, covalente.
- 15 16. Sustrato según una de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizado** porque la unión del anclaje a la superficie del sustrato se basa en una fijación mecánica.
17. Sustrato según una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** porque la unión del anclaje a la superficie del sustrato se basa en una fijación llevada a cabo por radicales.
- 20 18. Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es un aparato del sector sanitario, como una conducción de agua o una conducción de desagüe.
19. Sustrato según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque es un componente de un intercambiador de calor, una cafetera o un contador de agua.
- 25 20. Uso de un sustrato según una de las reivindicaciones precedentes para la prevención o la reducción de la adhesión de depósitos.
21. Uso según la reivindicación 20, **caracterizado** porque los depósitos son depósitos inorgánicos o depósitos que contienen sustancias inorgánicas.
- 30 22. Uso según las reivindicaciones 20 ó 21, **caracterizado** porque el depósito es de tipo salino.
23. Uso según una de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado** porque el depósito forma cristales.
- 35 24. Uso según una de las reivindicaciones 20 a 23, **caracterizado** porque el depósito es una mezcla de depósitos inorgánicos, así como también depósitos orgánicos y/o biológicos.
25. Uso según la reivindicación 24, **caracterizado** porque los depósitos orgánicos y/o biológicos se eligen del grupo que comprende proteínas, biopelículas, polímeros y mezclas de los mismos.
- 40 26. Uso según una de las reivindicaciones 20 a 25, **caracterizado** porque el depósito se elige del grupo que comprende cal, incrustaciones por orina, incrustaciones de calderas, hielo, hollín, depósitos a causa de la contaminación del aire, incluido el polen, y mezclas de los mismos.
- 45 27. Uso según una de las reivindicaciones 20 a 26, **caracterizado** porque el depósito contiene cal o está compuesto de esta.
28. Uso según la reivindicación 20, **caracterizado** porque los depósitos son depósitos biológicos y/o orgánicos.
- 50 29. Uso según la reivindicación 28. **caracterizado** porque los depósitos son depósitos biológicos, en particular depósitos de proteínas y/o biopelículas.
30. Sustrato según se describe en una de las reivindicaciones 1 a 19, pero con una proporción de heteroátomos > 4 .

55

60

65

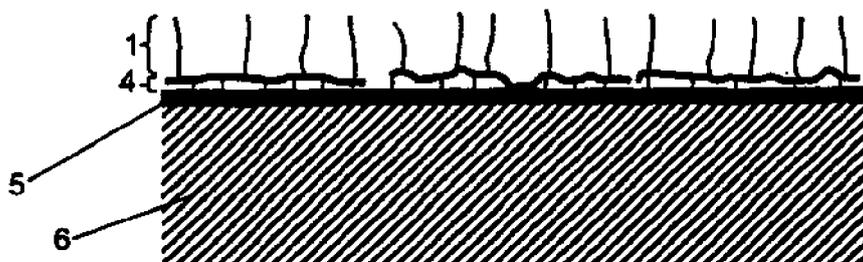


Fig. 1

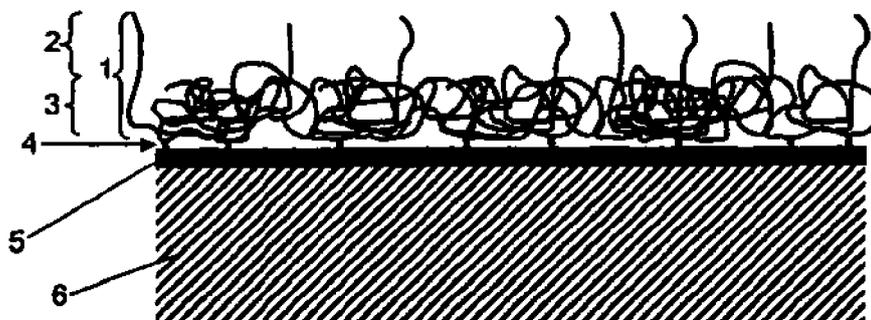


Fig. 2

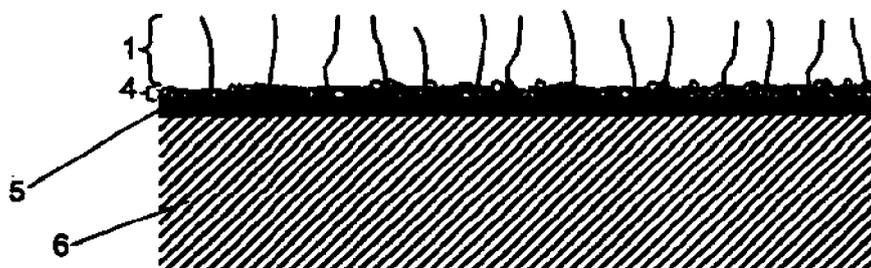


Fig. 3

- 1 polímero modificador de la superficie
- 2 capa más externa cercana al disolvente
- 3 capa densa de polímero modificador de la superficie
- 4 anclaje
- 5 superficie del sustrato
- 6 sustrato

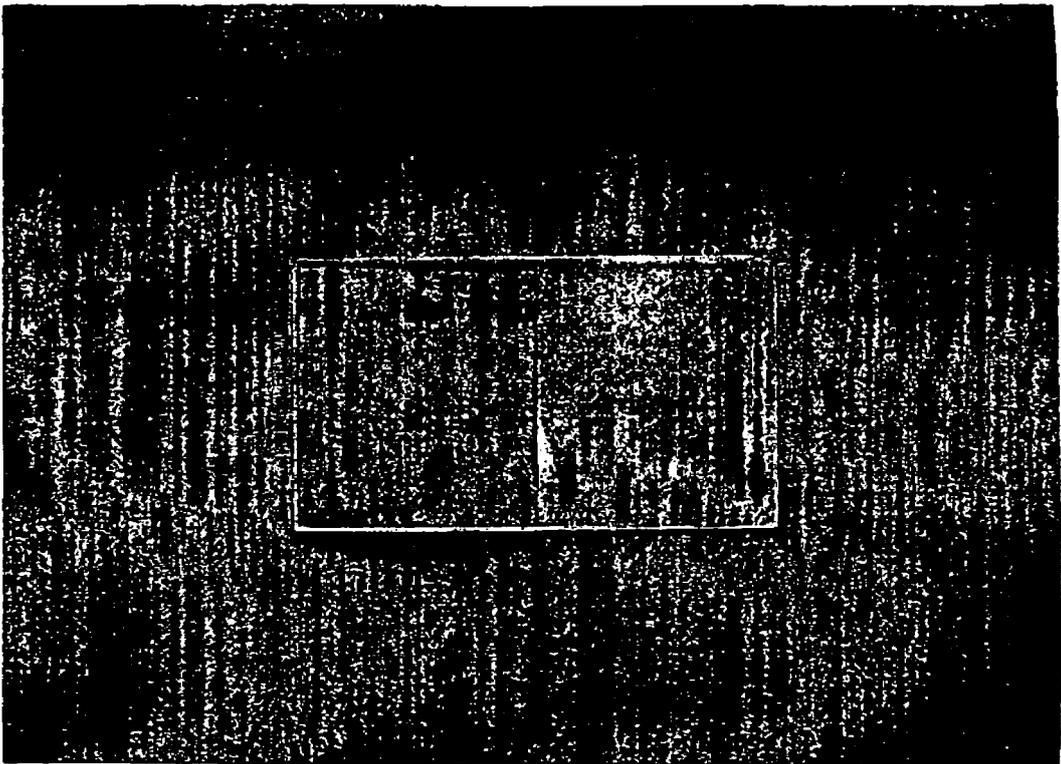


Fig. 4