

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 874**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08 (2006.01)

C07C 17/30 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07804002 .9**

96 Fecha de presentación: **10.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2041147**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TRATAMIENTO Y ACRISTALAMIENTO HIDRÓFOBO.**

30 Prioridad:
11.07.2006 FR 0652914

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2012

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**HUIGNARD, Arnaud;
LAHLIL, Khalid;
ITHURRIA, Sandrine;
GACOIN, Thierry y
BOILOT, Jean-Pierre**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 375 874 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).

DESCRIPCIÓN

Composición de tratamiento y acristalamiento hidrófobo

La presente invención se refiere al campo de los sustratos hidrófobos, principalmente acristalamientos denominados antilluvia para la edificación o los vehículos de transporte.

- 5 La funcionalidad hidrófoba se obtiene por la facilidad, principalmente de las gotas de agua de lluvia, para resbalar sobre la superficie del acristalamiento, bien por gravedad sobre un acristalamiento suficientemente inclinado o bien, por ejemplo, por la presión del aire en la superficie del parabrisas de un automóvil en movimiento.

Por la patente EP 0799873 se conoce una composición de tratamiento hidrófobo para un acristalamiento en la que el agente hidrófobo es un alcoxisilano fluorado de fórmula:



en la que:

- m es un número entero comprendido entre 0 y 15,
- n es un número entero comprendido entre 1 y 5,
- p = 0, 1 ó 2,
- 15 - R es un grupo alquilo,
- R' es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno.

Este agente hidrófobo se deposita en 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 de agua con respecto al alcohol entre 3 y 20% en volumen.

- 20 La capa hidrófoba se deposita sobre un primario de sílice sol-gel.

Sin embargo, teniendo en cuenta los numerosos requisitos mecánicos (abrasión, secado) y climáticos (corrosión salina, rayos UV, lluvias ácidas,...), este revestimiento tiene una durabilidad perfectible de aproximadamente 3 años para los cristales laterales de los automóviles y de aproximadamente 1 año para los parabrisas.

- 25 Por lo tanto se ha elaborado una capa hidrófoba más duradera según la solicitud de patente WO 2005/084943. La capa hidrófoba se deposita en este caso sobre una superficie de composición esencialmente mineral que comprende silicio que se encuentra en un estado activado. Este último se puede producir:

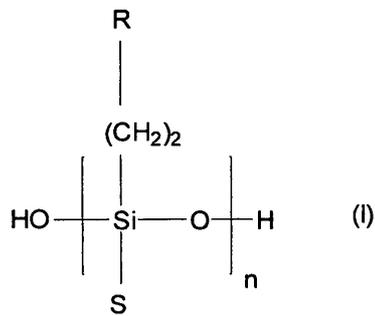
- porque dicha superficie acabe de ser preparada por un procedimiento adecuado, o
- porque dicha superficie acabe de ser sometida a un tratamiento apropiado, tal como la desalcalinización del vidrio, o ataque de sílice por un plasma fluorado con creación de una rugosidad RMS comprendida entre
- 30 0,1 y 40 nm.

La superficie en su estado activado puede estar igualmente cargada electrostáticamente.

La propiedad hidrófoba es proporcionada por el alcoxisilano fluorado descrito anteriormente. Sin embargo, si la durabilidad se mejora de forma importante, se reduce la funcionalidad hidrófoba expresada por la capacidad del acristalamiento para evacuar las gotas de agua en una corriente de aire.

- 35 Por lo tanto, los inventores se han propuesto el objetivo de un revestimiento hidrófobo que permita una evacuación espontánea de las gotas de agua a velocidades menores del vehículo ya que esta funcionalidad es cada vez más requerida en particular por los fabricantes de automóviles. Por otra parte, los inventores se han preocupado por el mantenimiento de una durabilidad del revestimiento aceptable, ya que la reducción de la velocidad de evacuación espontánea de las gotas de agua contribuye aquí a una disminución del secado y, por lo tanto, de los requisitos mecánicos. Así han definido una nueva familia de agentes hidrófobos que ha permitido obtener su objetivo.
- 40

La invención tiene por lo tanto como objetivo un procedimiento que pretende procurar o restaurar la hidrofobicidad de un sustrato mediante el depósito de una composición de tratamiento hidrófobo que comprende uno o varios compuestos mezclados que responden a la fórmula:



en la que:

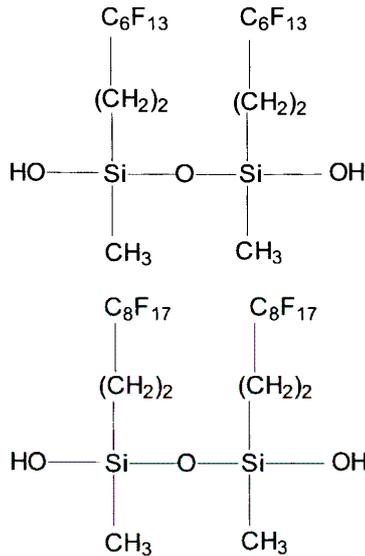
- al menos un R es un grupo $\text{C}_a\text{F}_{2a+1}$, siendo a un número entero,
 - pudiendo ser otro R un grupo $\text{SiX}_{3-b}\text{R}^1_b$,
- 5 siendo b 0, 1 ó 2

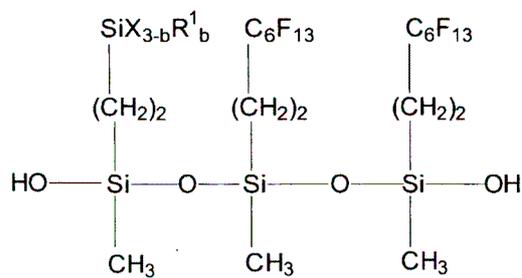
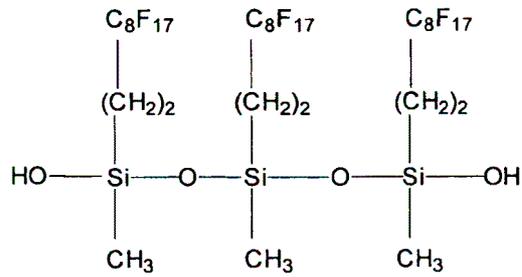
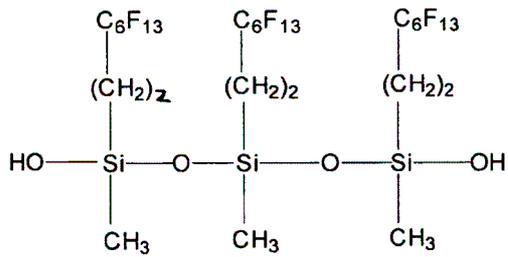
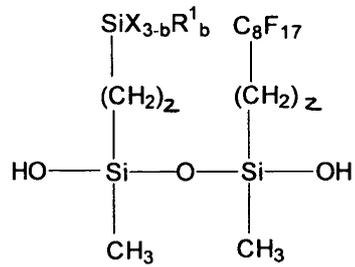
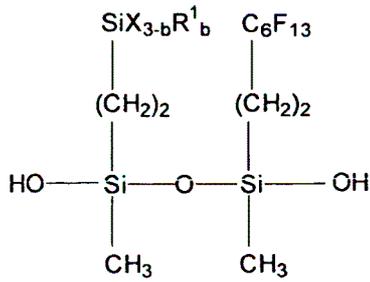
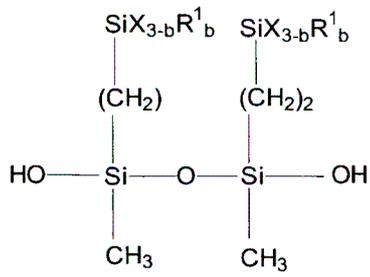
X un grupo hidrolizable tal como alcoxi, hidroxilo o halógeno, R^1 un grupo hidrocarbonado tal como un alquilo inferior

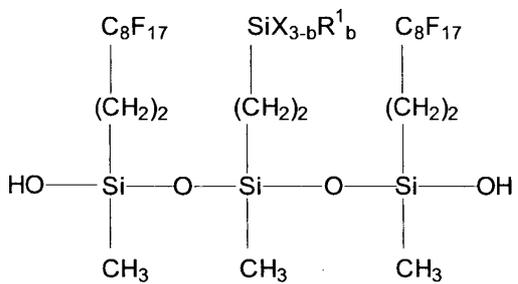
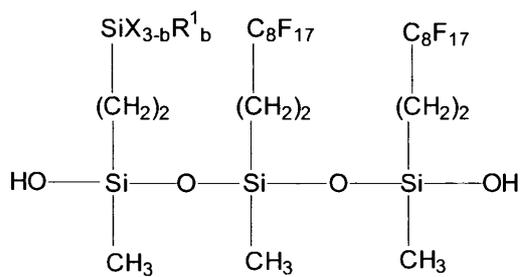
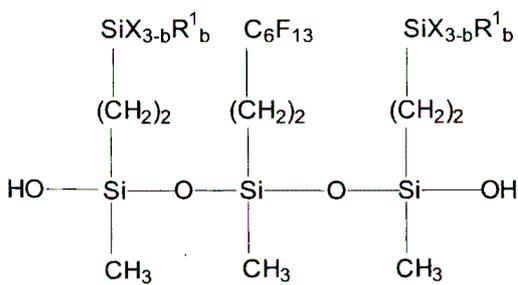
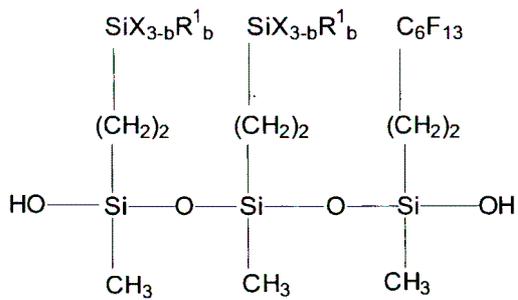
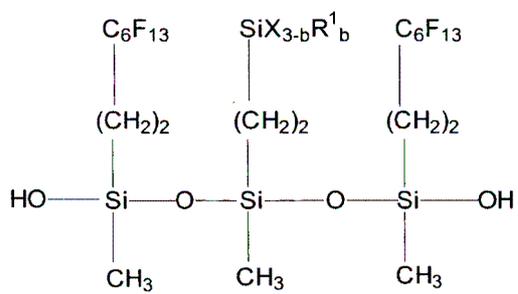
- S es un átomo de hidrógeno o un grupo OH, un grupo alquilo principalmente inferior tal como CH_3 o un grupo $\text{OSiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$, siendo R^2 , R^3 y R^4 idénticos o diferentes y consistiendo principalmente en uno de los grupos mencionados anteriormente soportados por un átomo de Si, tales como $(\text{CH}_2)_2\text{-R}$, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo u $\text{OSiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$,
- 10
- n es un número entero ≥ 1 ,
 - no siendo el número total de átomos de Si superior a 20.

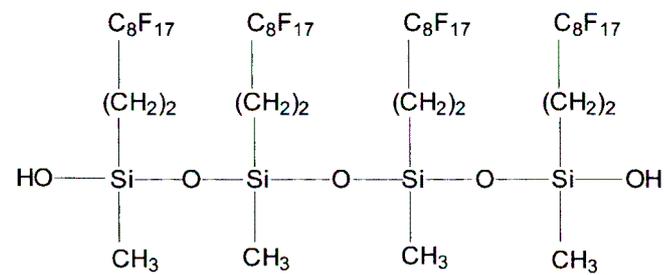
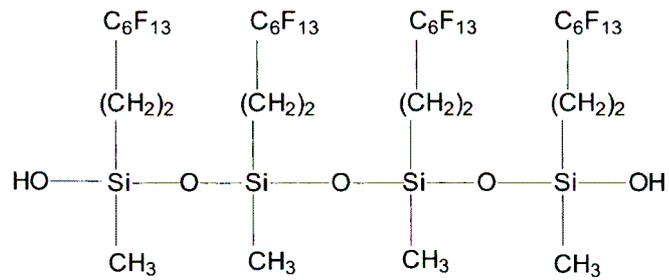
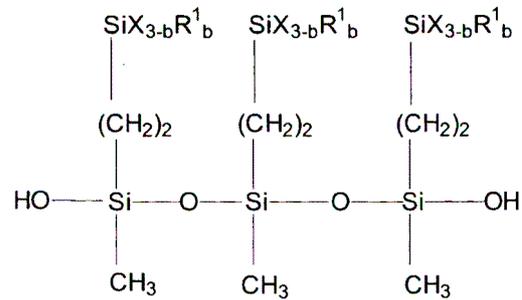
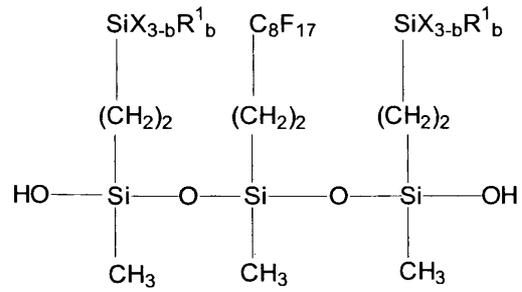
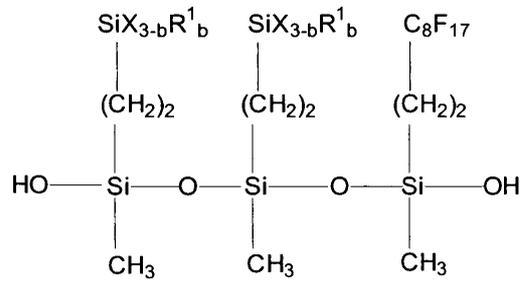
15 El número de átomos de Si de los compuestos es preferentemente inferior a 10, y de forma particularmente preferida a 5.

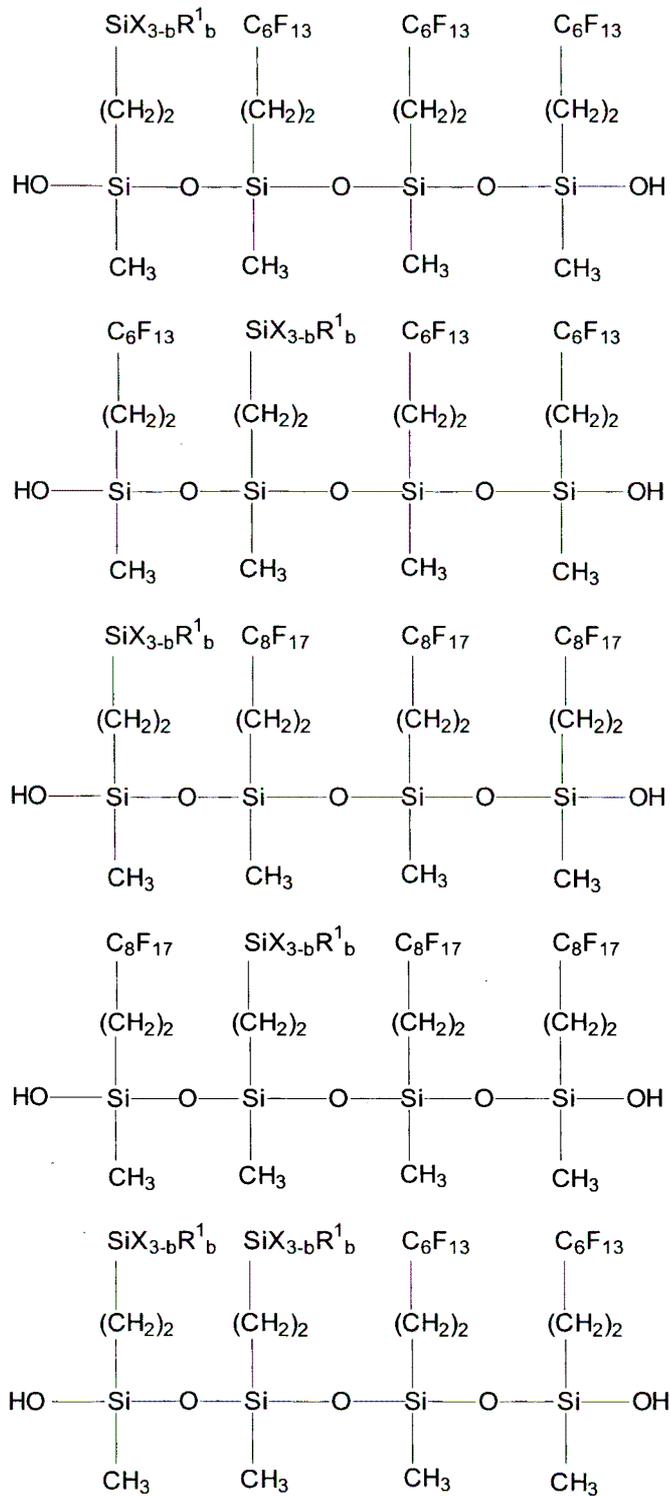
Preferentemente, la composición de la invención comprende uno o varios compuestos mezclados elegidos entre:

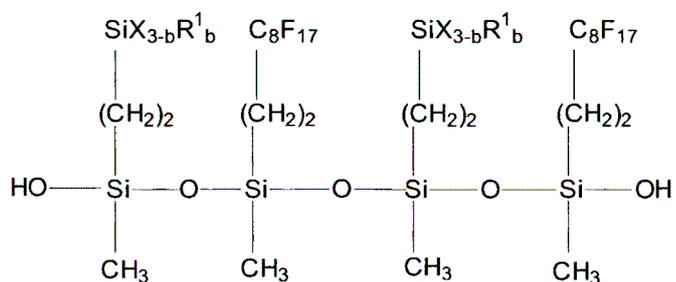
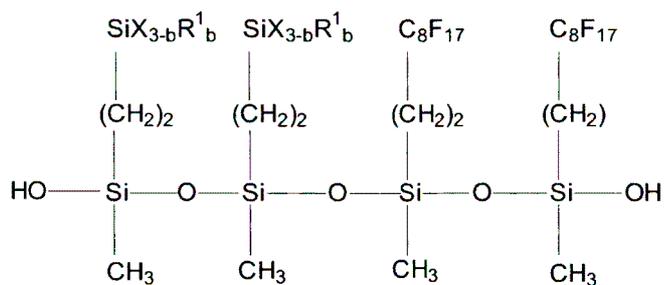
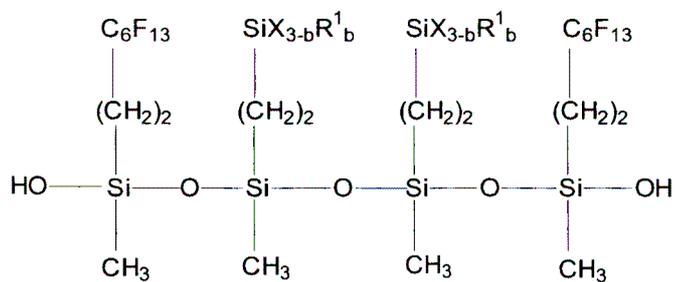
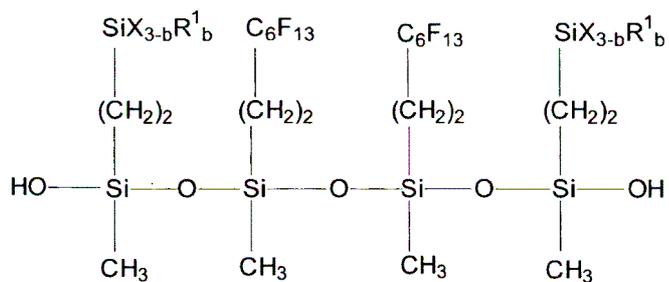
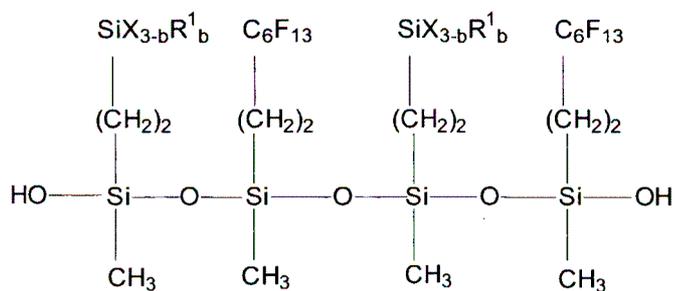


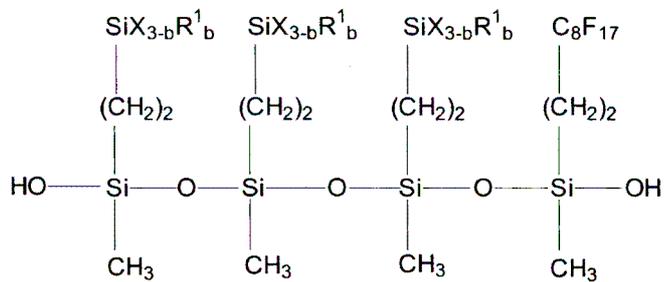
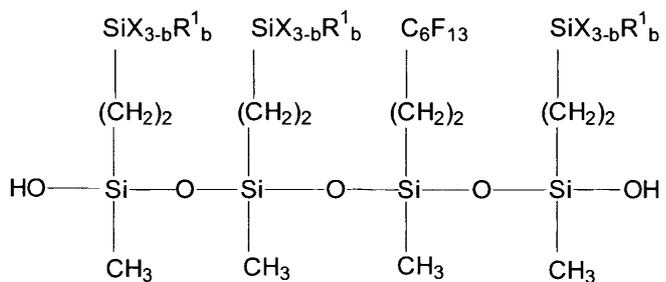
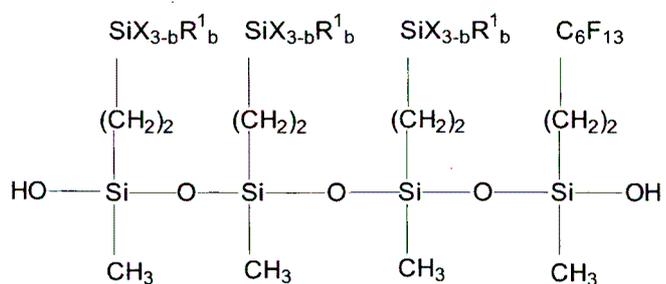
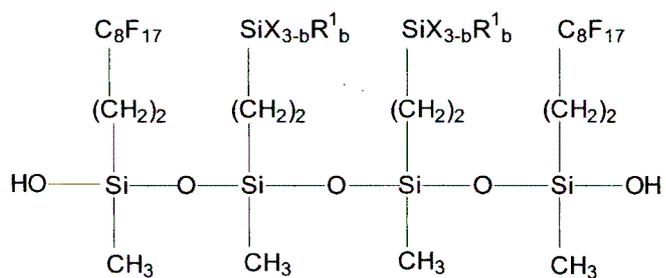
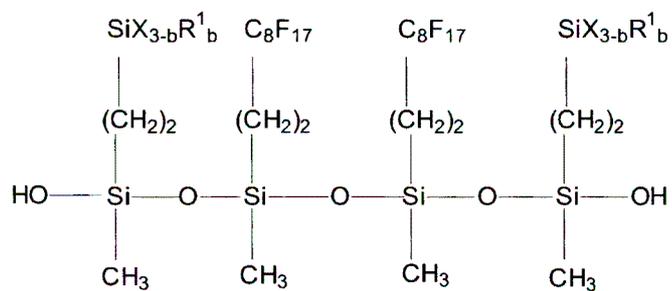




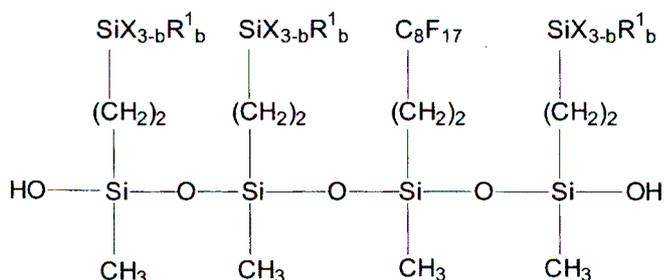








5



Según otras características ventajosas de la composición de la invención:

- consiste en una disolución alcohólica básica;
- contiene 0,05 a 5% en masa del (de los) compuesto(s) de fórmula (I).

5 La invención tiene igualmente como objetivo un procedimiento que pretende procurar o restaurar la hidrofobicidad de un sustrato mediante el depósito de una composición descrita anteriormente.

Según una primera variante, este procedimiento comprende etapas previas que consisten en:

- 10 - preparar 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 alcohol y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendido el contenido en SiX_4 entre 0,001 y 5% en peso de la composición,
- tratar al menos la parte del sustrato destinada a recibir la capa hidrófoba con dicha composición de imprimación.

Según una segunda variante, este procedimiento comprende las etapas previas que consisten en:

- 15 - preparar una composición de imprimación obtenida a partir de una mezcla de un disilano $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$, siendo X una función hidrolizable y R una cadena alquilo lineal, ramificado o aromático, preferentemente lineal, en el que el número de átomos de carbono que establecen la unión entre los dos átomos de silicio está comprendido entre 1 y 4, con un sistema de disolvente(s) acuoso(s) y alcohol y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendido el contenido en $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$ entre 0,001 y 5% en peso de la composición;
- 20 - tratar al menos la parte del sustrato destinado a recibir la capa hidrófoba con dicha composición de imprimación.

Según una tercera variante del procedimiento de la invención, se deposita la composición definida anteriormente sobre una capa esencialmente mineral con un contenido en silicio, cuya superficie se encuentra en un estado activado.

25 El estado activado ha sido definido en la parte introductoria de la solicitud, con referencia a la solicitud WO 2005/084943.

Se señala que las variantes primera y segunda del procedimiento por una parte y la tercera por otra parte no se excluyen mutuamente, sino que se pueden realizar conjuntamente.

Otros objetivos de la invención son:

- 30 - un sustrato de vidrio hidrófobo que presenta una capa exterior formada a partir de una composición de la invención;
 - la aplicación de dicho sustrato de vidrio como acristalamiento de un vehículo de transporte terrestre, acuático o aéreo, acristalamiento para la construcción, para el mobiliario urbano tal como una marquesina de autobús, pantalla para carteles, lámpara, para electrodomésticos del hogar principalmente las repisas o puertas del refrigerador, congelador, horno, placa vitrocerámica, para la ordenación interior como mobiliario, repisas, cabina de ducha, acuario, dispositivo de iluminación, pantalla de televisor, ordenador o similar, como vidrio oftálmico, para el acondicionamiento como botella, frasco o bote.
- 35

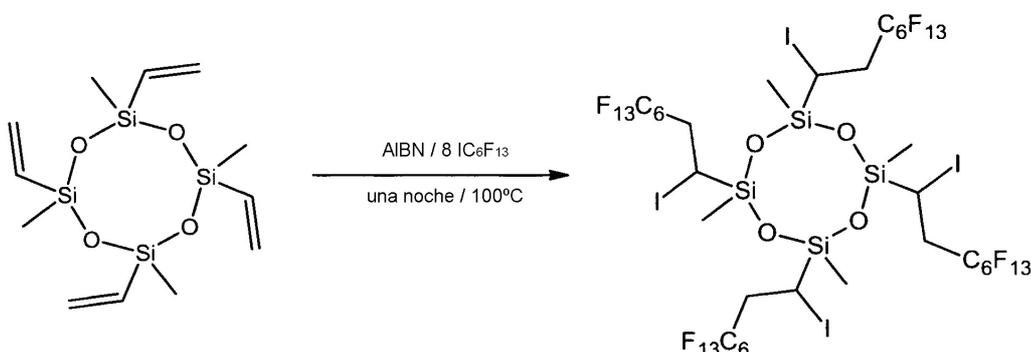
Ejemplos

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Síntesis de los compuestos de fórmula (I).

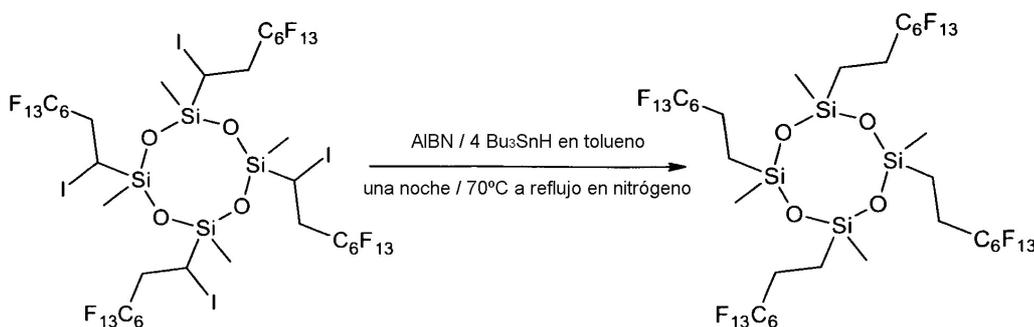
- 5 a) La primera etapa de la síntesis consiste en una perfluoroalquilación en medio anhidro y sin disolvente del 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano. En un matraz se introducen 1,5 mL de la molécula tetravinilsiliconada, es decir 4,4 mmoles, y luego en tres veces espaciadas por 2 horas se añaden 7,55 mL de yodoperfluorohexano $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$ (Rfl) (es decir 8 equiv.: 35 mmoles) así como aproximadamente 50 mg de AIBN cada vez. El conjunto se lleva a reflujo a 100°C durante una noche en atmósfera de nitrógeno. Se obtiene un aceite bruto amarillo anaranjado.
- 10 En el transcurso de esta reacción, el Rfl puede bien dimerizarse formando como producto el dímero $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}_3$, o bien protonarse formando RflH. Estos productos secundarios se eliminan a continuación secando los productos de las reacciones mediante una bomba de paletas. Se obtienen después de purificación 7,9 g de producto, es decir se obtiene un rendimiento de 84%. El análisis por RMN de protón confirma la pureza del producto obtenido.



- 15 La reducción radical de los átomos de yodo se realiza en presencia de hidruro de tributilestaño en cantidad estequiométrica y catalizada por AIBN en tolueno, seguido de purificación por paso del producto a través de una columna cromatográfica de sílice/KF.

La reducción del ciclo se debe realizar en atmósfera inerte, puesto que el hidruro de tributilestaño es muy reactivo respecto a la humedad ambiente.

- 20 Se introducen en un matraz 10 mL de tolueno, destilado recientemente o que ha sido pasado a través de una columna de alúmina, y se añaden 7,8 g de 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano perfluoroalquilado, así como 70 mg de AIBN. Después de agitarlo a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, se añaden a través de un tapón con faldón 3,9 mL de hidruro de tributilestaño (es decir, un equivalente en yodo). A continuación, el matraz se pone a calentar a una temperatura de 70°C con agitación durante una noche.



- 25 La mezcla obtenida es un medio bifásico. Los espectros de RMN de cada una de las dos fases permiten deducir que solo la fase más densa contiene el producto buscado mientras que la menos densa contiene esencialmente derivados de estaño producto de la reacción con el tolueno.

Por lo tanto, en un primer momento se separan estas dos fases por decantación.

- 30 La purificación del producto se hace pasando la mezcla por una columna cromatográfica constituida en 90% (45 g) en masa de silicio y por 10% (5 g) en masa de fluoruro de potasio (KF). La columna se acondiciona en primer lugar

con dos veces 200 mL de éter y a continuación el producto disuelto en éter se pasa a su vez por la columna cromatográfica.

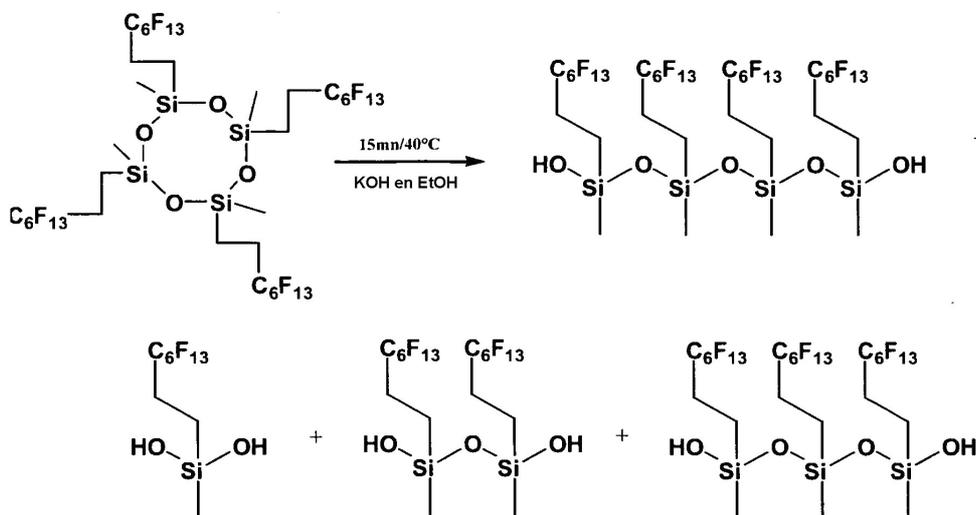
En la columna, el Bu₃SnI va a reacción con el KF para dar Bu₃SnF que reacciona rápidamente sobre la sílice. El producto purificado en éter se recupera y a continuación se seca mediante una bomba de paletas.



Después de purificación se obtienen 4,9 g del ciclo perfluorado reducido, el rendimiento de la reducción es de 82%. El rendimiento total de la perfluoración es de 69%.

10 El producto bruto obtenido es un aceite muy ligeramente amarillo que cristaliza muy rápidamente a temperatura ambiente. Este producto es además insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos usuales. Por lo tanto, el espectro de RMN de ¹H se puede hacer en RHF deuterado, que es muy buen disolvente del producto, para seguir la reacción.

15 b) Como las uniones Si-O-Si se rompen en medio ácido, se procede a la apertura del ciclo obtenido anteriormente en presencia de potasio en medio alcohólico con el fin de obtener los compuestos de silicona fluorados lineales. En efecto, aunque el ciclo sea insoluble en etanol, una vez abierto se disuelve en este disolvente. La reacción se realiza añadiendo el mínimo de agua necesaria para la disolución de la potasa calentando a 40°C.



Se estudia la optimización de la cantidad de potasa que se debe introducir en el medio de reacción.

20 Las figuras 1 y 2 del anexo representan el análisis por RMN de protón de los grupos metilo del 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano perfluoroalquilado –denominado “ciclo perfluoroalquilado reducido”– respectivamente antes y después de la apertura en medio de potasa.

La figura 2 presenta dos tipos de señales, a 1,02 ppm y a 0,80 ppm que pueden ser atribuidas respectivamente a los metilos entre cadenas –O-Si-O– y al extremo de las cadenas –O-Si-OH.

El análisis por RMN de silicio 29 confirma la apertura del ciclo.

25 Un estudio por cromatografía de exclusión estérica va a permitir optimizar la cantidad de potasa que se debe introducir en el medio para obtener fragmentos de diferentes tamaños.

La cromatografía de exclusión estérica se usa generalmente para el estudio de polímeros. En la presente memoria, se considera que se estudian pequeños polímeros con silicona.

30 Contrariamente a los métodos de cromatografía convencionales, el fenómeno físico que interviene en la cromatografía de exclusión estérica y que permite la separación de las diferentes macromoléculas no se basa en la afinidad química con el soporte sino sencillamente en el tamaño de las moléculas o más exactamente su volumen hidrodinámico. En efecto, las moléculas eluidas pueden o no penetrar en las columnas constituidas por bolas porosas y, por lo tanto, las moléculas más pequeñas son retenidas mientras que las moléculas más grandes eluyen más rápidamente. A la salida de la columna, los detectores pueden integrar el número de macromoléculas que salen de la columna en un momento determinado.

La columna utilizada es una columna G2000HXL, el detector es un refractómetro que calcula la diferencia de índice entre lo que pasa en la columna (THF + medio de reacción) y el eluyente (THF). El disolvente usado es THF con un caudal de 0,8 mL/min, la temperatura de la columna es de 25°C.

5 La hidrólisis básica del 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano perfluorado se ha realizado en las condiciones determinadas anteriormente, es decir en alcohol con una disolución concentrada de potasa con agitación a 40°C.

El tiempo de hidrólisis considerado es el del inicio de la hidrólisis y la dilución en el THF.

10 Como la concentración del 2,4,6,8-tetrametil-2,4,6,8-tetravinilciclotetrasiloxano perfluorado se ha fijado a 3% en masa con respecto al conjunto de la mezcla, se ha hecho variar el número de equivalentes de potasa (equivalentes molares con respecto al ciclo fluorado):

- 2 equivalentes
- 5 equivalentes
- 10 equivalentes.

15 Los cromatogramas han sido realizados para tiempos de hidrólisis que van de 15 minutos a 4 horas. Los cromatogramas de apertura del ciclo con dos equivalentes molares de potasa se presentan en la figura 3. Igualmente, se han realizado los que siguen a la apertura con 5 y 10 equivalentes de potasa.

Según la figura 3, se señala que después de 15 minutos de hidrólisis se observa un único pico a 7,8 minutos, no detectable para los otros tiempos de hidrólisis. Corresponde al ciclo perfluorado cerrado que se abre finalmente después de 1 hora de hidrólisis.

20 Además, se observan tres picos principales a 7,9 minutos, 8,30 minutos y 9,0 minutos, especies de las que se va a trazar la evolución a lo largo del tiempo en función de la cantidad de potasa añadida (figura 4 anexa).

25 Según lo que se ha indicado, las especies con los tiempos de retención más cortos son las más condensadas. Esto permite suponer que la especie a 7,9 minutos corresponde al fragmento con cuatro átomos de silicio y las especies a 8,3 minutos y 9 minutos corresponden a fragmentos lineales que presentan tres y dos átomos de silicio. Las especies con tiempos de retención mayores o menores son despreciables en comparación con las otras.

Tiempo de retención	Atribución
7,8 minutos	Ciclo cerrado
7,9 minutos	Fragmento con 4 átomos de silicio
8,3 minutos	Fragmento con 3 átomos de silicio
9,0 minutos	Fragmento con 2 átomos de silicio

De la figura 4 se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- con solo dos equivalentes de potasa y 15 minutos de hidrólisis el ciclo no se abre, es preciso alcanzar como mínimo una hora de hidrólisis;
- 30 - con dos equivalentes de potasa, el fragmento mayoritario es el de 4 átomos de silicio, mientras que con 5 equivalentes es el de 3 átomos de silicio y con 10 equivalentes es el de 2 átomos de silicio,
- con dos equivalentes de potasa, las cantidades de cada uno de los fragmentos quedan casi constantes a lo largo del tiempo, incluso aunque se observa un inicio de condensación al cabo de 2 horas 30 minutos de reacción;
- 35 - con cinco equivalentes de potasa, hay simultáneamente condensación y fragmentaciones. En efecto, el medio es demasiado básico para que el fragmento de cuatro átomos de silicio sea abundante, pero el aumento del tiempo de hidrólisis induce en paralelo una condensación que tiende por lo tanto a dar una especie mayoritaria lineal con 3 átomos de silicio.

Por lo tanto, se ha demostrado que la apertura del ciclo perfluorado puede hacerse de forma sencilla y rápida en medio de potasa/etanol (o isopropanol) con una cantidad variable de potasa con respecto al ciclo. Controlando la cantidad de potasa alcohólica, se comprueba que es posible obtener polímeros de silicona fluorados lineales de tamaño determinado (2, 3 ó 4 átomos de silicio).

5 Ejemplo 2

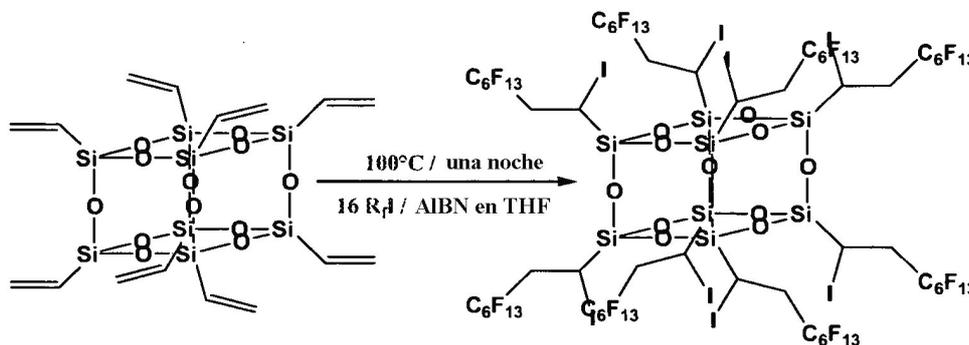
Otra síntesis de los compuestos de fórmula (I).

Se realiza como en el ejemplo 1 una perfluoroalquilación de los dobles enlaces de una molécula de octavinilo representada anteriormente, denominada cubo.

10 Esta está en forma sólida (polvo) a temperatura y presión ambientes. Como esta no es soluble en el yodoperfluorohexano, va a ser necesario por lo tanto encontrar un disolvente para esta reacción.

Después de varios ensayos, se ha señalado que el octavinilo solo era soluble en caliente en acetona, tolueno, éter y THF e insoluble en los alcoholes, los alcanos y el acetonitrilo. Ahora bien, la reacción de perfluoroalquilación se hace a temperatura bastante elevada: 100°C, y estos disolventes (aparte del tolueno, de $T_{eb} = 100^\circ\text{C}$) tienen temperaturas de ebullición del orden de 50°C. Por lo tanto, se ha elegido como disolvente el THF que presenta una temperatura de ebullición intermedia de 70°C.

Se introducen en un matraz 2,5 g de octavinilo disueltos en 20 mL de THF, después se añaden en tres veces los 13,7 de Rfl (16 eq) con 100 mg de AIBN. La reacción se lleva a 70°C en atmósfera de nitrógeno durante una noche.



Perfluoroalquilación del octavinilo

20 Después de una noche de reacción, se observa la formación de dos fases en el matraz. Una líquida que contiene el THF (fácilmente eliminable mediante una bomba de paletas) y otra mucho más viscosa insoluble en THF. Por lo tanto, en el transcurso de la formación de esta especie hubo separación de los componentes del medio de reacción y de la fase formada. Además, la fase viscosa es muy poco soluble en caliente.

Se han separado las dos fases mediante un embudo de decantación, disolviendo la fase viscosa con THF fluorado y la fase líquida con etanol.

25 Después de secar cada una de las dos fases con una bomba de paletas, se obtienen 11,43 g de fase viscosa y 5,89 g de fase líquida.

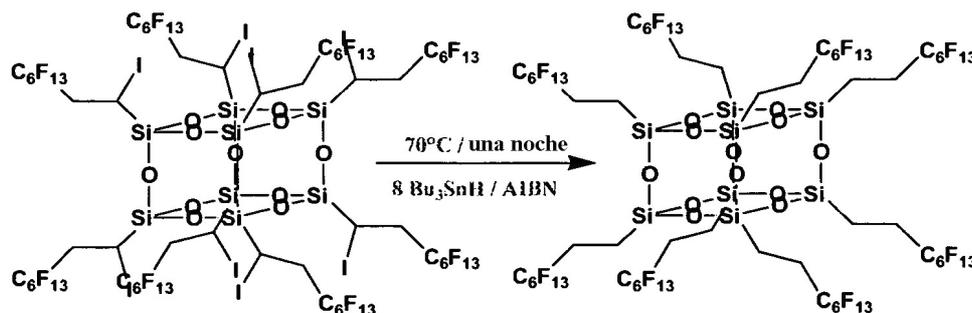
Como se han obtenido dos fases correspondientes a dos productos diferentes, se les ha reducido separadamente. Estas reducciones se han hecho de la misma forma que para el ciclo perfluoroalquilado (ejemplo 1), es decir en tolueno a 70°C, durante una noche y en atmósfera de nitrógeno.

30 Se han introducido en un matraz 11,4 g del producto de la fase viscosa y a continuación 20 mL de tolueno. En primer lugar, se ha calentado la mezcla de reacción protegida del aire con agitación con el fin de que el producto se disuelva al menos parcialmente. A continuación, se le ha añadido AIBN en cantidad catalítica. Se ha puesto el matraz con agitación durante 30 minutos, por último se han introducido a través del tapón con faldón 5,8 mL de hidruro de tributilestaño (es decir, 8 equivalentes).

35 A continuación se ha llevado la mezcla de reacción a 70°C en atmósfera de nitrógeno durante una noche. Y el producto obtenido se ha purificado pasándolo a través de una columna de sílice: KF.

Se han obtenido 4,3 g del producto purificado, el rendimiento de la reducción es de 50% y el de la reacción total de 34%.

5 Por el contrario, la otra fase líquida permanece inactiva frente a la reducción y no presenta ninguna señal de RMN de protón significativa de los grupos Si-CH₂-CH₂-C₆F₁₃. Se cree que esta fase líquida es el producto de adición del RfI con el disolvente (THF) que puede abrirse en presencia de iniciadores de radicales, tales como el AIBN. Los espectros de RMN de protón y flúor confirman esta hipótesis.



Reducción del octavinilo perfluoroalquilado

10 El espectro de RMN de ¹H del octavinilo perfluorado se ha realizado en THF fluorado usando un capilar de cloroformo que contiene el patrón interno: paraxileno. Se confirma que la fase viscosa obtenida al final de la primera etapa corresponde al octavinilo perfluoroalquilado.

El rendimiento total de la perfluoración es de 34%.

Para abrir la molécula cúbica obtenida se ha usado potasa con isopropanol como disolvente, ya que su temperatura de ebullición es superior a la del etanol, y así se podrá calentar el medio de reacción a 60°C.

15 De la misma forma, una vez abierto el cubo perfluorado se disuelve, aunque a primera vista su solubilidad parece ser una dificultad.

20 Por otra parte, se ha intentado seguir esta apertura por cromatografía de exclusión estérica, pero se ha comprobado que los cromatogramas obtenidos eran complicados. En efecto, el cubo se puede fragmentar en numerosos fragmentos con conformaciones diferentes aunque con el mismo número de átomos de silicio. Según el estudio realizado con el ciclo perfluorado (ejemplo 1), se supondrá que cuánto mayor cantidad de potasa haya en el medio más se fragmentará la molécula.

Ejemplo 3

Se han injertado compuestos según la invención en las mismas condiciones que los revestimientos hidrófobos de primera generación descritos en la parte introductoria de la solicitud con referencia a la patente EP 0799873.

25 En primer lugar se ha procedido a avivar el óxido de cerio de la superficie del vidrio flotado silicosodocálcico. Se trata de un pulido del vidrio mediante un polvo abrasivo que contiene principalmente partículas microscópicas de CeO₂. Se sigue con un lavado mecánico con agua y se finaliza con un lavado con agua desmineralizada y después con un secado.

30 A continuación se realiza una imprimación mediante una disolución con 0,3% en masa de tetraetoxisilano (TEOS) en una mezcla de 90% en masa de isopropanol y 10% en masa de HCl 0,3 molar en agua, mezcla denominada "mezcla de hidrólisis" en la parte siguiente de la presente memoria. La disolución se deposita después de permanecer durante 15 minutos a temperatura ambiente a partir de su preparación (tiempo de hidrólisis). Así se forma en la superficie del vidrio una capa de SiO₂ de 5 nm de espesor medio.

A continuación se depositan concentraciones máxicas variables de los diversos agentes hidrófobos en la mezcla de hidrólisis que se acaba de definir, con tiempos de hidrólisis comprendidos entre 15 minutos y 1 hora.

35 Se mide el ángulo de contacto de una gota de agua desmineralizada en equilibrio sobre un sustrato en posición horizontal.

Por otra parte, se mide el ángulo de avance y el ángulo de retroceso, así como su diferencia denominada histéresis. Los ángulos de avance y de retroceso son los límites del ángulo de contacto de una gota sobre una superficie inclinada antes de su deslizamiento.

5 El ángulo de avance se evalúa durante el crecimiento (aumento del volumen) de una gota de agua y el ángulo de retroceso durante su decrecimiento (disminución de su volumen). El crecimiento y decrecimiento se producen por medio de una jeringa.

10 Igualmente se miden los volúmenes de deslizamiento de una gota de agua con inclinaciones del vidrio de 45 y 90°. El volumen de deslizamiento corresponde al volumen a partir del que la gota se desliza espontáneamente en un sustrato inclinado con respecto a la horizontal. Este volumen está relacionado con la velocidad mínima de un vehículo para el que las gotas de agua de lluvia sobre un parabrisas son evacuadas por efecto de una corriente de aire.

Se realizan depósitos de capas de los compuestos obtenidos en los ejemplos anteriores.

Estos se denominan ciclo (según el ejemplo 1) o cubo (según el ejemplo 2).

15 Como comparación, se evalúa el compuesto $F_{17}C_8-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$, que representa las capas hidrófobas de la técnica anterior, denominado X en la parte siguiente de la presente memoria.

a) *Ciclo perfluorado*

Según los resultados obtenidos por cromatografía de exclusión estérica, el ciclo perfluorado se abre en etanol para diferentes cantidades de potasa. Por lo tanto, se han realizado depósitos para las cantidades de potasa (en un alcohol) y los tiempos de hidrólisis siguientes:

- 20
- 2 equivalentes y 1 hora de hidrólisis
 - 5 equivalentes y 15 minutos de hidrólisis
 - 10 equivalentes y 15 minutos de hidrólisis.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla. Las concentraciones de los agentes hidrófobos están en porcentajes ponderales.

Molécula	θ agua	$\theta_{\text{avance/retroceso}}$ Histéresis	Volumen de deslizamiento (mL) a 45° y 90°
Ciclo 3% 2 eq. de KOH Etanol	98,9° (1,40°	108° / 84° 24°	14,5 / 9,5
Ciclo 3% 5 eq. de KOH Etanol	107,4° (0,7°	118° / 98° 20°	10,2 / 7,4
Ciclo 3% 10 eq. de KOH Isopropanol y después neutralización	105,9° (0,9°	113° / 95° 8°	6,3 / 3,2
X 3%	108,0° ± 0,9°	118° / 81° 37°	18,9 / 10,5

25

Caracterización de los revestimientos del ciclo perfluorado

Se señala que la disolución para el revestimiento con diez equivalentes de potasa se ha realizado en isopropanol. En efecto, en etanol los fragmentos no son suficientemente solubles para permitir un injerto satisfactorio sobre el vidrio.

5 Además, la disolución ha sido neutralizada con 0,5 equivalentes de HCl con respecto a la potasa. Efectivamente, en ausencia de neutralización el medio de reacción es demasiado básico: por lo tanto, la reacción de injerto en la superficie del cristal está entonces desfavorecida.

Según la tabla anterior, se observa que los sustratos presentan ángulos de contacto con el agua satisfactorios y volúmenes de deslizamiento inferiores a los obtenidos con el perfluorosilano estándar. Los mejores resultados se obtienen con un número de equivalentes de potasa igual a 10, lo que corresponde a una silicona dímera fluorada.

10 b) *Cubo perfluorado*

El octavinilo perfluoroalquilado (el cubo) ha sido injertado después de la apertura en isopropanol a 60°C con diferentes cantidades de potasa durante 15 minutos:

- 2 equivalentes
- 5 equivalentes
- 15 - 7 equivalentes
- 10 equivalentes.

Como la tensión en el cubo es más grande que la del ciclo, han bastado 15 minutos con dos equivalentes de potasa para abrirlo.

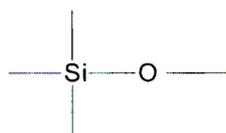
20 En la tabla siguiente se han reagrupado las características de los revestimientos realizados con el octavinilo perfluorado en presencia de una cantidad variable de potasa:

Molécula	Q agua	Q avance/retroceso		Volumen de deslizamiento (mL) a 45° y 90°
		Histéresis		
Cubo 3% 2 eq. de KOH	109,3° ± 0,3°	116° / 85°	31°	19,5 / 12,5
Cubo 3% 5 eq. de KOH	109,3° ± 0,3°	120° / 98°	22°	17,5 / 11,5
Ciclo 3% 7 eq. de KOH	109,2° ± 0,3°	119° / 99°	20°	15,5 / 10,5
Ciclo 3% 10 eq. de KOH	103,8° ± 0,3°	112° / 95°	17°	12,5 / 7,5
X 3%	108,0° ± 0,9°	118° / 81°	37°	18,9 / 10,5

Caracterización de los revestimientos del cubo perfluorado

Los ángulos de contacto con el agua son satisfactorios con valores del orden de 110°.

25 Los volúmenes de deslizamiento varían inversamente con la cantidad de potasa en la disolución. Cuando el cubo está en medio poco básico, los fragmentos pueden tener tamaños muy variables. Por lo tanto, una vez que las moléculas están injertadas, el revestimiento puede presentar cierta irregularidad que induce volúmenes de deslizamiento elevados. Sin embargo, siguen siendo inferiores a los de la técnica anterior. Los mejores resultados se obtienen para un número de equivalentes de potasa igual a 10, lo que probablemente corresponde a siliconas de dos o tres unidades.



30

Ejemplo 4

Se depositan capas hidrófobas sobre una subcapa de sílice cuya superficie se encuentra en un estado activado como se ha indicado en el preámbulo de la solicitud en relación con la solicitud WO 2005/084943.

5 Se trata de una capa de sílice depositada sobre vidrio flotado silicosodocálcico mediante un procedimiento de depósito en fase gaseosa por procedimiento químico, asistida por plasma (PECVD por sus iniciales en inglés: plasma enhanced chemical vapour deposition), y sobre la que se ha creado recientemente una rugosidad RMS de 5 nm, es decir como mucho aproximadamente una hora antes de depositar la capa hidrófoba, preferentemente como máximo 15 minutos antes y de forma particularmente preferida como máximo 5 minutos antes.

10 La rugosidad RMS se crea sobre la subcapa de sílice sometiéndola a un tratamiento de plasma mediante un gas fluorado, tal como el C₂F₆ asociado con oxígeno.

El depósito de la disolución se hace por pulimento sin avivado ni imprimación, con las mismas disoluciones de cubo o de ciclo fluorados que para los depósitos de superficie plana (ejemplo 3).

Se han realizado tres depósitos cuyas características se recogen en la tabla siguiente:

1: X al 3% en la mezcla de isopropanol: HCl (90:10) + 15 minutos de hidrólisis,

15 2: ciclo perfluorado al 3% con 2 equivalentes de potasa en isopropanol + 1 hora de hidrólisis a 40°C,

3: cubo perfluorado al 3% con 5 equivalentes de potasa en isopropanol + 15 minutos de hidrólisis a 60°C.

Molécula y concentración	Q agua	Volumen de deslizamiento (mL) a 45° y 90°
Ciclo 3% 2 eq. de KOH Isopropanol	121,5° ± 2,0°	26 / 11
Cubo 3% 5 eq. de KOH Isopropanol	109,7° ± 1,3°	29 / 16
X 3%	109,7° ± 1,3°	32 / 18

Caracterización de los revestimientos de "silicona" sobre superficie rugosa.

Se han realizado las siguientes observaciones:

20 La molécula cúbica presenta por su tamaño un impedimento estérico importante, por lo que se injerta, una vez abierta, peor que la molécula cíclica o la referencia X.

Cuando se injertan, el cubo y el ciclo nivelan la rugosidad. Por lo tanto, sus volúmenes de deslizamiento son mejores que los de X que, por su tamaño, no puede rellenar las rugosidades igual de bien. El primer objetivo ha sido alcanzado.

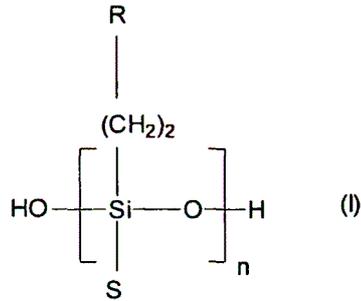
25 Por último, se puede señalar que el ángulo de contacto con el agua del ciclo es excelente.

La evacuación espontánea de las gotas de agua sobre el parabrisas se hará a una velocidad más baja con los revestimientos de silicona según la invención que con los revestimientos de silanos fluorados de la técnica anterior. El secado es por lo tanto menos frecuente, así como los requisitos mecánicos derivados de él. Esto favorece una mayor durabilidad de los revestimientos.

30 Los documentos US 4.001.403, US 3.146.251 y US 2.915.544 describen los compuestos de fórmula (I) pero no su aplicación según el procedimiento de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento que tiene como objetivo procurar o restaurar la hidrofobicidad de un sustrato mediante el depósito de una composición de tratamiento hidrófobo que comprende uno o varios compuestos, como mezcla, que responden a la fórmula:



5

en la que:

- al menos un R es un grupo $\text{C}_a\text{F}_{2a+1}$, siendo a un número entero,
- pudiendo ser otro R un grupo $\text{SiX}_{3-b}\text{R}^1_b$,
siendo b 0, 1 ó 2

10

X un grupo hidrolizable tal como alcoxi, hidroxilo o halógeno, y
R¹ un grupo hidrocarbonado

15

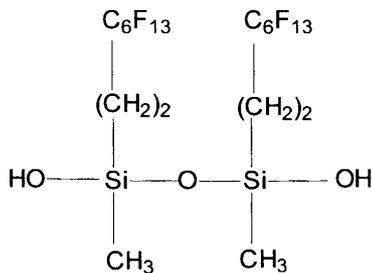
- S es un átomo de hidrógeno, un grupo OH, un grupo alquilo tal como CH₃, o un grupo OSiR²R³R⁴, siendo R², R³ y R⁴ idénticos o diferentes y consistiendo principalmente en uno de los grupos mencionados anteriormente soportados por un átomo de Si, tales como (CH₂)₂-R, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo u -OSiR²R³R⁴,
- n es un número entero ≥ 1 ,
- no siendo el número total de átomos de Si superior a 20.

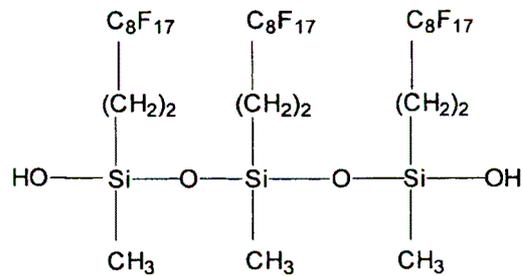
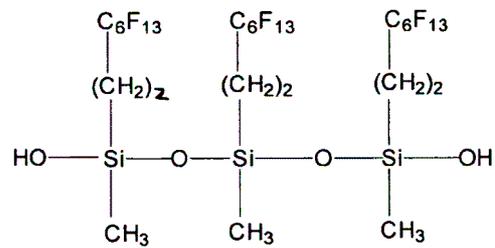
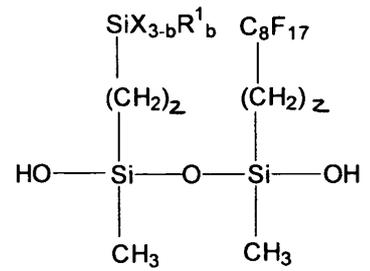
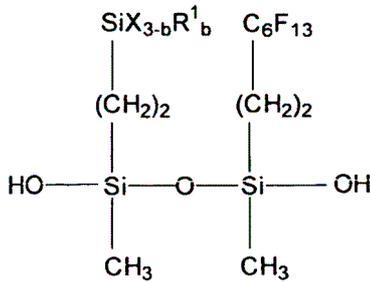
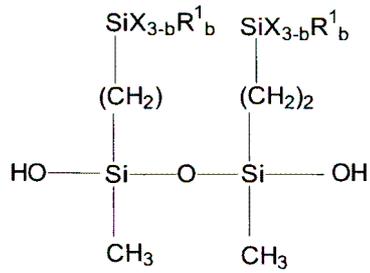
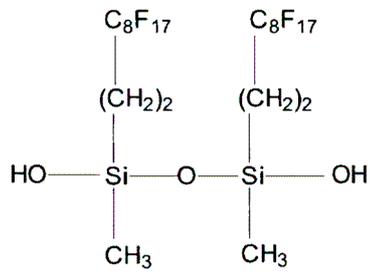
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el número de átomos de Si no es superior a 10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el número de átomos de Si no es superior a 5.

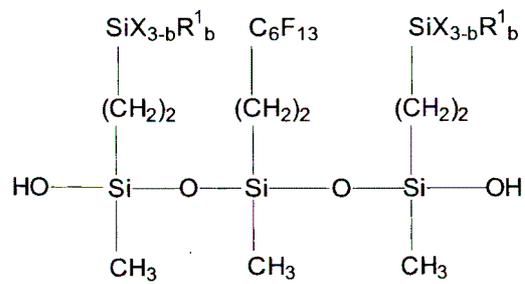
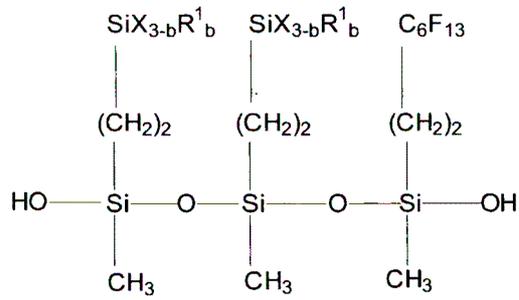
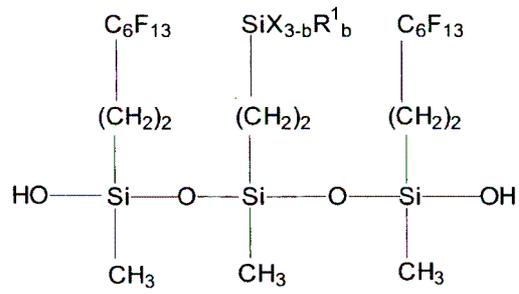
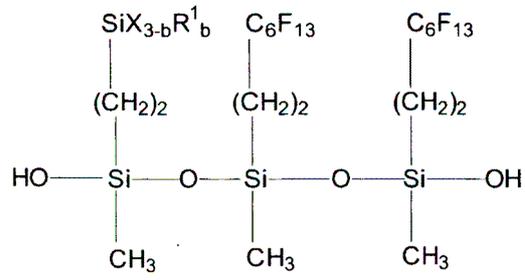
20

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición comprende uno o varios compuestos mezclados elegidos entre:

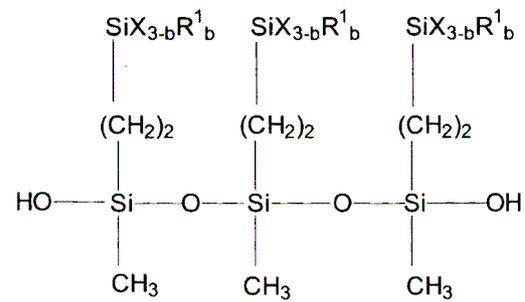
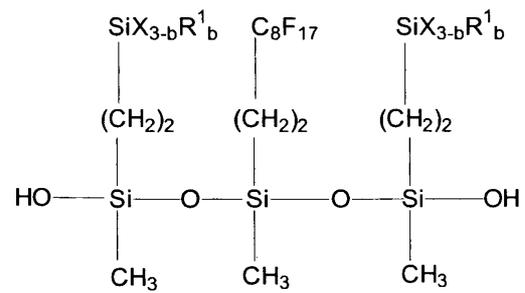
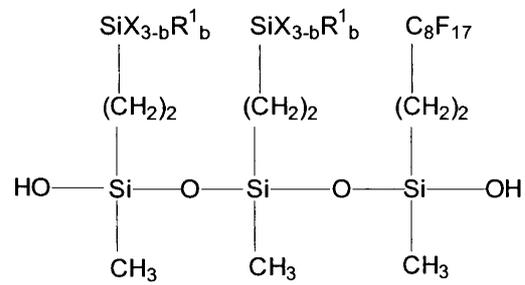
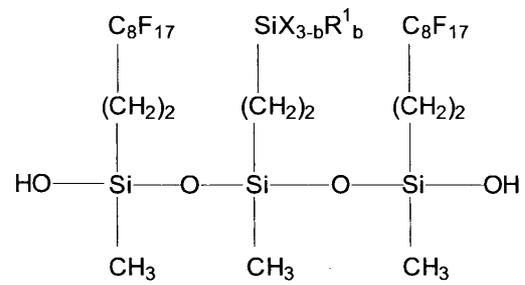
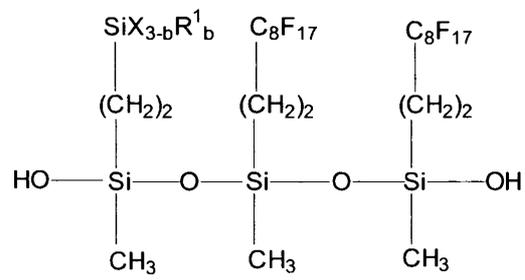




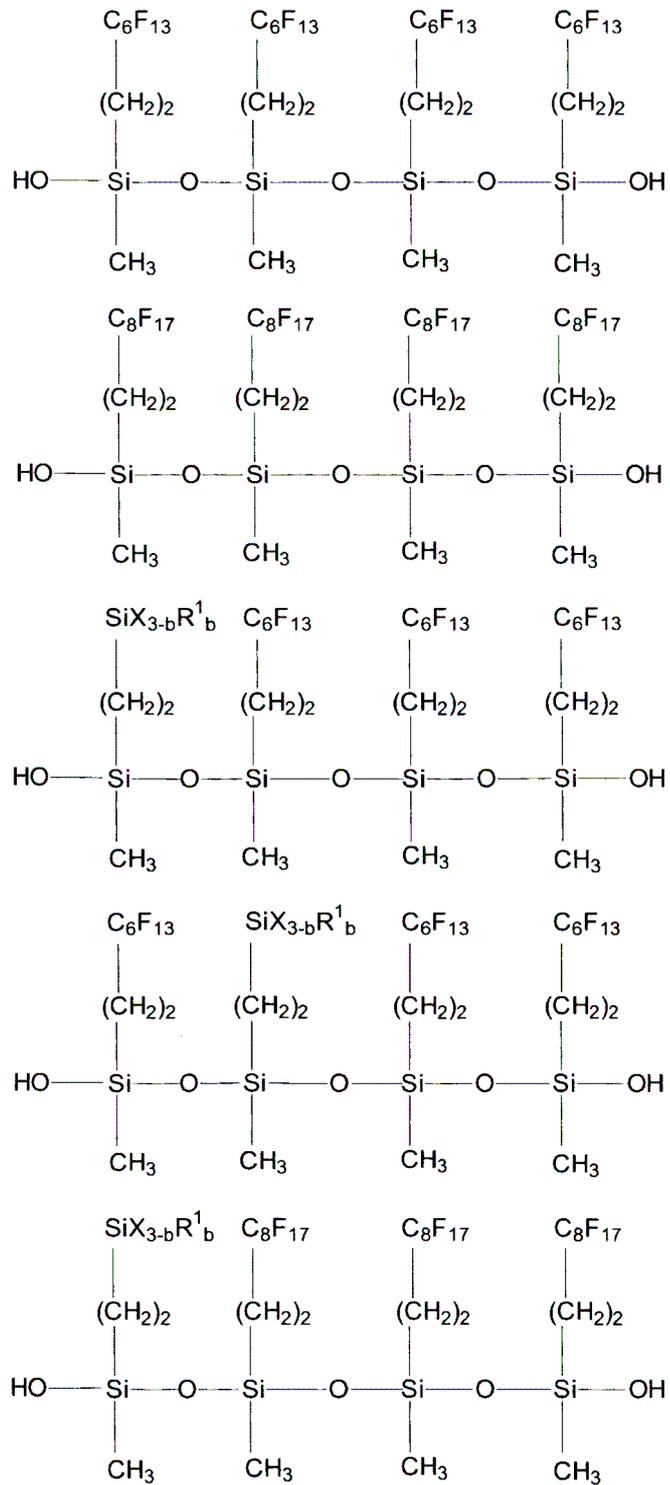
5

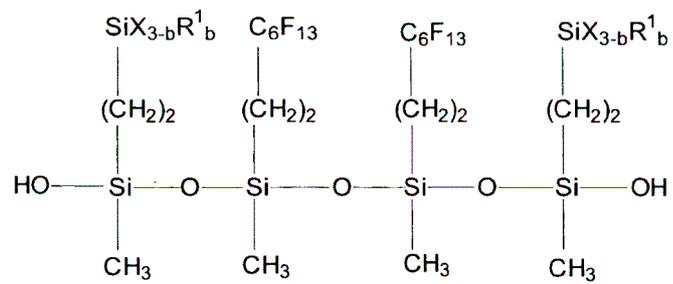
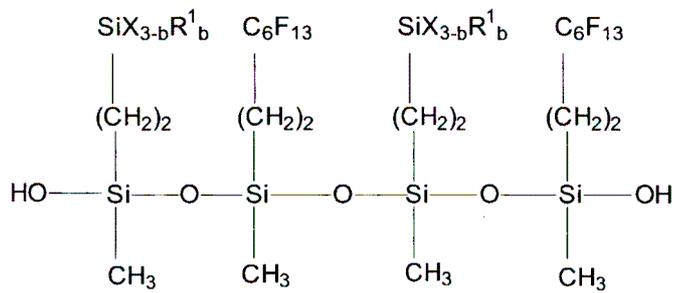
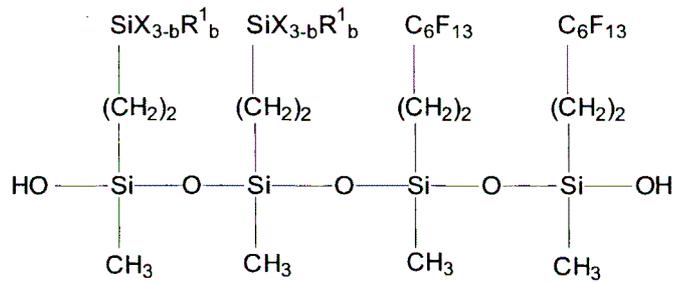
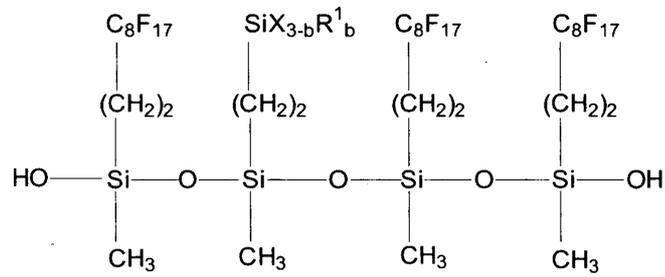


5

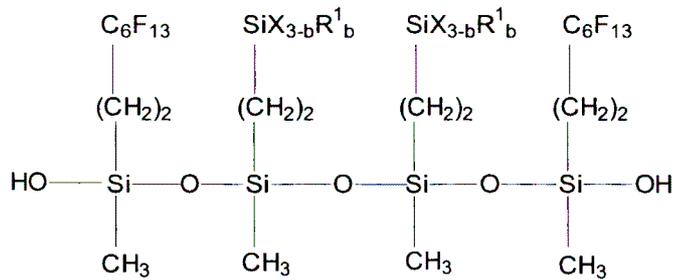


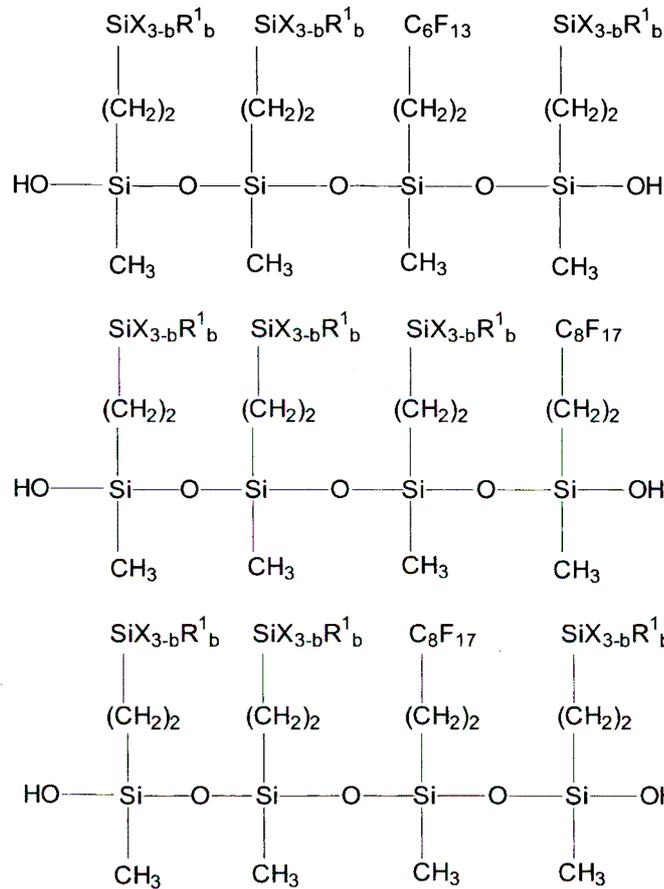
5





5





- 5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición consiste en una disolución alcohólica básica.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene 0,05 a 5% en masa del (de los) compuesto(s) de fórmula (I).
- 10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas previas que consisten en:
- preparar 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 alcohol y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendido el contenido en SiX_4 entre 0,001 y 5% en peso de la composición, y
- 15 - tratar al menos la parte del sustrato destinada a recibir la capa hidrófoba con dicha composición de imprimación.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende las etapas previas que consisten en:
- preparar una composición de imprimación obtenida a partir de una mezcla de un disilano $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$, siendo X una función hidrolizable y R una cadena de alquilo lineal, ramificado o aromático, preferentemente lineal, en la que el número de átomos de carbono que establecen la unión entre los dos átomos de silicio está comprendido entre 1 y 4, con un sistema de disolvente(s) acuoso(s) y alcohol y al menos un catalizador elegido entre un ácido y/o una base de Bronsted, estando comprendido el contenido en $\text{X}_3\text{SiRSiX}_3$ entre 0,001 y 5% en peso de la composición; y
- 20 - tratar al menos la parte del sustrato destinada a recibir la capa hidrófoba con dicha composición de imprimación.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se deposita la composición sobre una subcapa esencialmente mineral con un contenido en silicio, cuya superficie se encuentra en un estado activado.

5 10.- Sustrato de vidrio hidrófobo que presenta una capa exterior formada por un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.

10 11.- Aplicación de un sustrato de vidrio según la reivindicación 10 como acristalamiento de un vehículo de transporte terrestre, acuático o aéreo, acristalamiento para la construcción, para el mobiliario urbano tal como una marquesina de autobús, pantalla para carteles, lámpara, para electrodomésticos del hogar principalmente las repisas o puertas del refrigerador, congelador, horno, placa vitrocerámica, para la ordenación interior como mobiliario, repisas, cabina de ducha, acuario, dispositivo de iluminación, pantalla de televisor, ordenador o similar, como vidrio oftálmico o para el acondicionamiento como botella, frasco o bote.

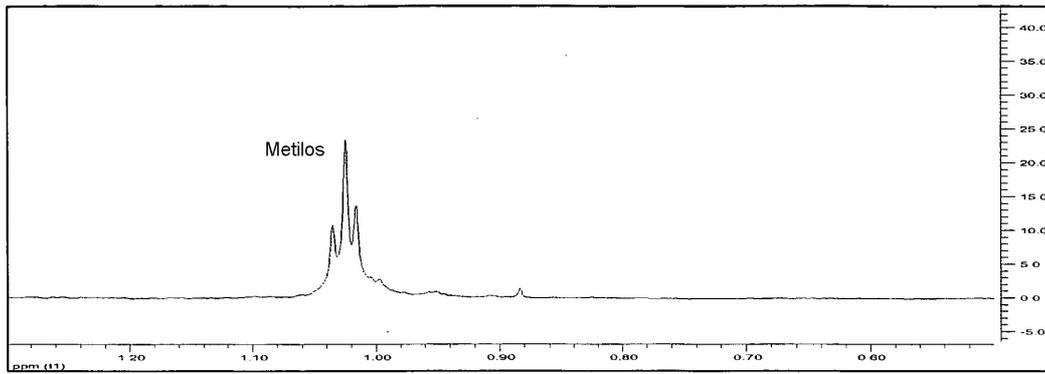


Figura 1: RMN de 1H de los metilos del ciclo perfluoroalquilado reducido antes de la apertura

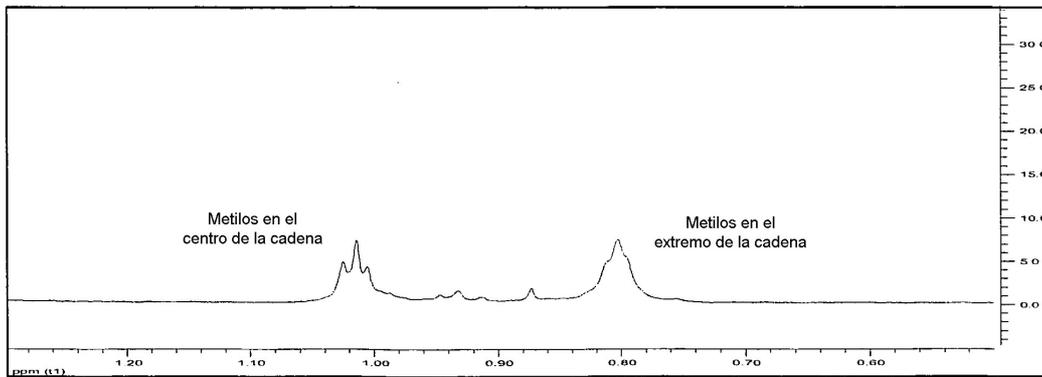


Figura 2: RMN de 1H de los metilos del ciclo perfluoroalquilado reducido después de la apertura en medio de potasa

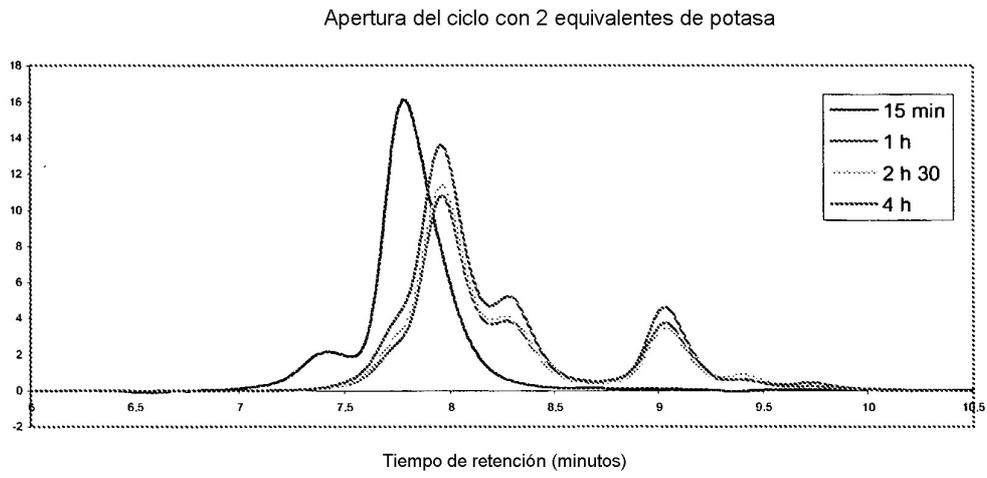


Figura 3: Cromatogramas con 2 equivalentes de potasa con respecto al ciclo

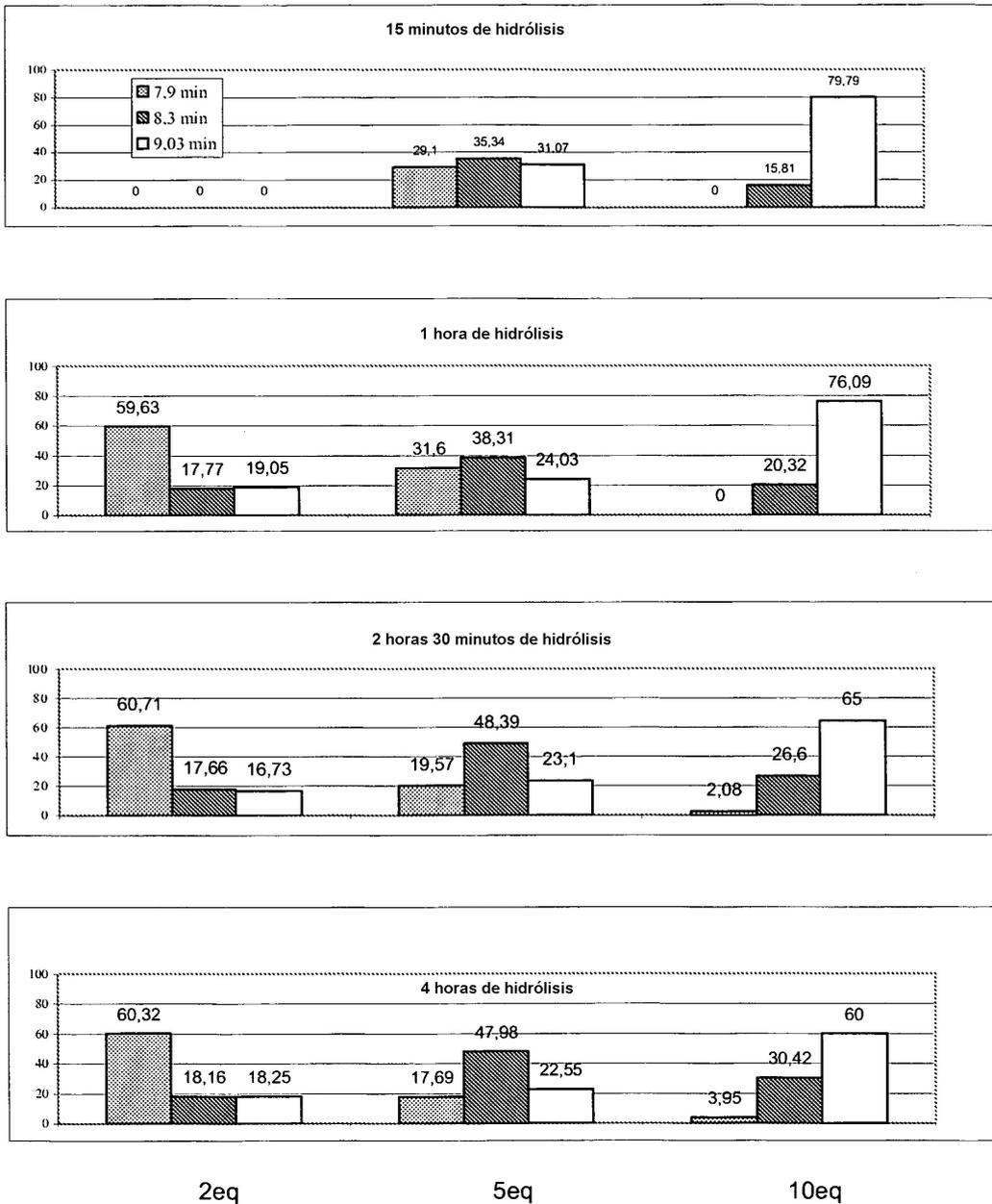


Figura 4: Evolución de tres especies a lo largo del tiempo en función del número de equivalentes de potasa introducidos