

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 204**

51 Int. Cl.:

C03C 17/42 (2006.01)

C04B 41/52 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2010** **E 10801640 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015** **EP 2509923**

54 Título: **Sustrato hidrófobo que comprende una doble imprimación y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

10.12.2009 FR 0958841

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.08.2015

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

CLABAU, FRÉDÉRIC;
CAPDEVILLE, STÉPHANIE y
MELCHER, MARTIN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 542 204 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

Sustrato hidrófobo que comprende una doble imprimación y procedimiento de fabricación

La presente invención se refiere a un sustrato hidrófobo, en particular constituido por un material vítreo, cerámico, vitrocerámico, etc. Los acristalamientos según la invención son preferiblemente acristalamientos de vidrio. Se utilizan sobre todo en el campo aeronáutico, ferroviario o del automóvil. También se pueden utilizar en el campo de la construcción o en el campo del acondicionamiento de interiores como, por ejemplo, paneles decorativos, mobiliario, electrodomésticos (puertas de frigoríficos o de hornos, vitrinas) etc.

Este tipo de tratamiento pretende, como se sabe, dar al sustrato el carácter de no humectable, llamado anti-lluvia en algunos campos.

Por humectabilidad se indica la propiedad según la cual líquidos polares o no polares se adhieren al sustrato formando una película. Esta adherencia se aplica también para polvos o suciedad de todo tipo (huellas dactilares, insectos, etc.). La presencia de agua y/o suciedad es problemática, en particular para un sustrato transparente de tipo acristalamiento, utilizado especialmente en el campo del transporte.

La propiedad de no ser humectable un sustrato, denominada más comúnmente hidrofobicidad, se caracteriza por un ángulo de contacto elevado entre el agua y este sustrato. Como se sabe, cuando una gota de agua se deposita sobre una superficie sólida plana, el ángulo de contacto se define como el ángulo formado entre la tangente a la gota en el punto de contacto y dicha superficie sólida. En el contexto de la presente invención, se considera que el sustrato presenta propiedades hidrófobas cuando dicho ángulo de contacto es inicialmente mayor que 90° , preferiblemente mayor que 100° .

Cuando el sustrato presenta tales propiedades de hidrofobicidad, el líquido tiene entonces tendencia a fluir fácilmente en forma de gotas sobre el sustrato, por simple gravedad si el sustrato está inclinado o bajo el efecto de fuerzas aerodinámicas en el caso de un vehículo en movimiento. Agentes conocidos para conferir esta propiedad de hidrofobicidad son, por ejemplo, alquilsilanos fluorados tales como los descritos en las solicitudes de patente EP 0 492 417, EP 0 492 545 y EP 0 672 779. Según estos documentos, la capa hidrófoba se puede obtener aplicando sobre la superficie de un sustrato una disolución que contiene organosilanos fluorados en un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, el documento EP 0 492 545 menciona, en particular, n-hexadecano, tolueno, xileno, etc. Estos disolventes son particularmente apropiados para un clorosilano fluorado. También es posible, según este documento, utilizar un alcohol metílico o etílico como disolvente.

Agentes hidrófobos comunes son, en particular, alquilsilanos cuyo grupo alquilo comprende al menos un grupo terminal perfluorado, es decir, que consiste en un grupo $F_3C-(CF_2)_n-$, en el que n es un número entero positivo o cero.

Uno de los problemas que se presentan con mayor agudeza en el campo de la invención es, en primer lugar, el de la abrasión del revestimiento hidrófobo. Esta abrasión se produce más o menos durante operaciones de limpieza del sustrato, periódicamente indispensables en particular para restaurar una visión satisfactoria a través de un sustrato transparente. Por tanto se procura constantemente ralentizar la eliminación progresiva de los tipos de revestimientos hidrófobos mencionados anteriormente, que ocurre especialmente bajo la acción de los limpiaparabrisas en el caso de un parabrisas de automóvil. Tal eliminación puede resultar también de una degradación por la radiación ultravioleta o por ataques hidrolíticos.

Se sabe a partir de la solicitud EP 0 492 545 A2 citada anteriormente que aumenta la adherencia del revestimiento hidrófobo sometiendo el sustrato a un tratamiento de imprimación antes de aplicar el revestimiento. Este tratamiento consiste en formar una capa delgada intermedia a partir de agentes llamados de imprimación o primarios, que son compuestos de silicio que tienen al menos dos funciones hidrolizables. Como es bien sabido, una de las dos funciones hidrolizables permite el enlace químico al sustrato por un átomo de oxígeno unido al átomo de silicio, permitiendo la segunda función hidrolizable la fijación del agente hidrófobo. En la solicitud EP 0 492 545 A2 se mencionan, como agentes de imprimación, los compuestos $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 y $Cl-(SiCl_2O)_nSiCl_3$, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 4.

La patente EP 944 687 describe más particularmente revestimientos anti-lluvia elaborados por vía líquida y que comprenden una subcapa o capa de imprimación obtenida a partir de un precursor de tipo $Si(OEt)_4$ o $SiCl_4$ y una capa funcional a base de perfluoroalquilsilano.

Para mejorar aún más las propiedades de resistencia hidrolítica del revestimiento hidrófobo, la patente EP 1 102 825 describe una composición para un revestimiento hidrófobo que integra en una misma capa a la vez un alquilsilano fluorado y un bis-silano.

La solicitud WO 2007/012779 describe alternativamente un revestimiento hidrófobo constituido por una primera capa de imprimación de tipo bis-silano y una capa con propiedades hidrófobas que incorpora un alquilsilano fluorado.

Si tales revestimientos permiten obtener rendimientos de acuerdo con la gran mayoría de las especificaciones UV y mecánicas actuales, su inercia química sigue siendo demasiado baja y por tanto constituye actualmente un factor que limita su expansión. En particular es necesario que su resistencia a la corrosión salina se mejore aún más, especialmente para permitirles cumplir con las especificaciones cada vez más estrictas exigidas por los fabricantes de automóviles.

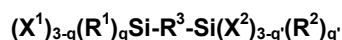
En particular, las pruebas realizadas por la parte solicitante han demostrado que en la mayoría de los casos tales revestimientos cumplían difícilmente el pliego de especificaciones impuesto sobre el tema por los fabricantes de automóviles, tal como se mide particularmente por la prueba de resistencia a la Niebla Salina Neutra (BSN) según la norma NF ISO 9227. Por tanto, los revestimientos descritos en las solicitudes EP 944 687 y EP 1 102 825, cuyos rendimientos de resistencia a la UV y de resistencia mecánica parecen ser satisfactorios, presentan rendimientos insuficientes frente a la corrosión salina, tal como se mide por la prueba BSN. Esta insuficiencia podría limitar su desarrollo, en particular en el mercado asiático en donde las normas son las más estrictas en este campo.

Por tanto la presente invención tiene como objetivo principal revestimientos resistentes no solamente a la abrasión y a las radiaciones UV, sino que además presentan una importante inercia química, es decir, una inercia química que les permite cumplir los pliegos de especificaciones impuestas actualmente por la industria automovilística, particularmente en términos de corrosión salina. Cabe señalar que los sustratos que comprenden los revestimientos según la invención presentan rendimientos casi iguales o superiores a los de los sustratos hidrófobos conocidos actualmente en lo que respecta a las otras especificaciones necesarias para sus diferentes usos, en particular las propiedades iniciales de hidrofobicidad, la resistencia mecánica o la resistencia al UV.

Más específicamente, la presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de obtención de un revestimiento hidrófobo sobre un sustrato vítreo, cerámico, o vitrocerámico, preferiblemente vítreo, caracterizándose dicho procedimiento por que comprende:

a) una primera etapa que consiste en depositar sobre dicho sustrato una primera capa de imprimación del material SiO₂ que comprende eventualmente un elemento del grupo constituido por Al, B, C o Zr, siendo la densidad de dicha capa al menos 1,9 g/cm³ y preferiblemente al menos 2,0 g/cm³,

b) una segunda etapa que consiste en aplicar sobre dicha capa de imprimación densa una segunda capa de imprimación obtenida a partir de un agente de imprimación de tipo bis-silano y de fórmula:



en la que

- Si es silicio;

- R³ representa una cadena de carbonos lineal, ramificada, o aromática, preferiblemente lineal, en la que el número de carbonos que constituyen el enlace entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y preferiblemente está comprendido entre 1 y 4, ambos inclusive;

- R¹ y R² representan cada uno un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno;

- X¹ y X² son grupos hidrolizables particularmente elegidos entre -Cl, -OCH₃ o -OC₂H₅; preferiblemente X¹ y X² son -OC₂H₅,

- q y q' son iguales a 0 ó 1, y preferiblemente son cero

c) una etapa de depósito, sobre dicha segunda capa, de un revestimiento con propiedades hidrófobas y que comprende grupos fluorados.

Por ejemplo, la primera capa de SiO₂ puede comprender entre 1 y 10% en moles de Al.

Según la invención, la primera capa de imprimación densa se puede depositar por cualquier técnica conocida para tal fin, en particular técnicas de magnetrón, técnicas de depósito de tipo CVD térmico, PE-CVD o incluso plasma en vacío o atmosférico. Otras técnicas por supuesto son posibles, siempre que permitan el depósito de una capa suficientemente densa en el sentido de la presente invención. Opcionalmente, la subcapa densa puede, según la invención, someterse también a un proceso de grabado para aumentar su rugosidad, según los principios descritos en la solicitud WO 2005/084943, en particular para obtener una rugosidad RMS de dicha capa comprendida entre 1 y 30 nm.

Según un modo de realización de la invención, el revestimiento hidrófobo comprende o está constituido por al menos un alquilsilano fluorado.

Por ejemplo, la etapa de depósito del revestimiento hidrófobo se lleva a cabo a partir de una disolución que comprende un perfluoroalquilsilano de fórmula:



en la cual:

- $m = 0$ a 15, preferiblemente 3 a 7;
- $n = 1$ a 5, preferiblemente $n = 2$
- 5 • $p = 0, 1$ ó 2, preferiblemente 0 ó 1, muy preferiblemente 0;
- R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y
- X es un grupo hidrolizable tal como un grupo haluro o un grupo alcoxilo.

La invención se refiere también a un sustrato vítreo, cerámico, vitrocerámico, preferiblemente vítreo, que se puede obtener por el procedimiento descrito anteriormente.

10 Dicho sustrato se reviste con un revestimiento hidrófobo, comprendiendo dicho revestimiento tres capas:

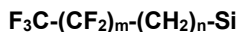
- una primera capa de imprimación del material SiO_2 que comprende eventualmente un elemento del grupo constituido por Al, B, C o Zr, siendo la densidad de dicha capa al menos $1,9 \text{ g/cm}^3$ y preferiblemente al menos $2,0 \text{ g/cm}^3$, directamente aplicada sobre dicho sustrato,
- 15 • una segunda capa de imprimación, directamente aplicada sobre la primera capa de imprimación, que comprende grupos $\text{Si-R}^3\text{-Si}$, siendo elegido R^3 del grupo constituido por cadenas de alquilo lineales, ramificadas, o aromáticas, preferiblemente lineales, en las que el número de carbonos que constituyen el enlace entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y preferiblemente está comprendido entre 1 y 4, ambos inclusive.
- una capa de revestimiento con propiedades hidrófobas en unión con dicha capa de imprimación, que
- 20 comprende grupos fluorados.

Por el número de carbonos que constituyen el enlace entre dos átomos de silicio se entiende, en el sentido de la presente descripción, el número más pequeño de átomos de carbono que permiten la unión lineal más pequeña entre dos átomos de silicio y no el número total de los átomos de carbono dispuestos entre los dos silicios. Esta definición es particularmente pertinente cuando un grupo ramificado o de ciclo aromático está presente entre éstos.

25 Por ejemplo, la primera capa de SiO_2 puede comprender entre 1 y 10% en moles de Al. Según la invención, dicha capa puede haber sido grabada como se ha descrito anteriormente, de tal manera que su rugosidad RMS esté comprendida entre 1 y 30 nm.

Según un posible modo de realización de la invención, la capa de revestimiento con propiedades hidrófobas comprende o está constituida por un alquilsilano con grupo terminal perfluorado hidrófobo.

30 En particular, dicho alquilsilano con grupo terminal perfluorado puede ser del tipo representado por la fórmula general:



con:

- $m = 0$ a 15, preferiblemente 3 a 7;
- 35 • $n = 1$ a 5, preferiblemente $n = 2$.

Normalmente, el espesor de la capa con propiedades hidrófobas está comprendido entre 1 y 100 nm, preferiblemente entre 1 nm y 10 nm.

Convenientemente el espesor de la primera capa de imprimación densa puede estar comprendido entre 1 nm y 100 nm, preferiblemente entre 2 nm y 80 nm.

40 Por ejemplo, el espesor de la segunda capa de imprimación de tipo bis-silano puede estar comprendido entre 1 y 15 nm, preferiblemente entre 2 y 10 nm.

El producto de la invención es por ejemplo un acristalamiento monolítico, estratificado o múltiple.

Se especifica que se entiende:

Por "acristalamiento monolítico", un acristalamiento constituido por una sola hoja de vidrio.

Por "acristalamiento estratificado", un apilamiento de varias hojas solidarias unas con otras, por ejemplo de hojas de vidrio o de material plástico fijadas entre sí por medio de capas adhesivas de poli(vinilbutiral), poliuretano..., y

Por "acristalamiento múltiple", un conjunto de hojas desunidas, es decir, especialmente separadas unas de otras por capas de aire.

- 5 El interés del revestimiento hidrófobo de la invención para este tipo de productos es doble. En primer lugar, permite el flujo de gotas de agua u otro líquido sobre superficies verticales o inclinadas, eventualmente bajo el efecto de fuerzas aerodinámicas, por ejemplo en el caso de un vehículo en movimiento. Además, esas gotas que fluyen engloban suciedad y la arrastran. La visibilidad a través del acristalamiento mejora en tal grado que se puede prescindir en algunos casos de dispositivos de limpieza (limpiacristales, limpiaparabrisas).
- 10 Finalmente, la invención tiene también por objetivo aplicaciones del producto descrito anteriormente:
- como acristalamiento para vehículo de transporte (ventanas laterales de automóviles, parabrisas para aviación o automóviles) o para la construcción;
 - como placa de cocción vitrocerámica, puerta de horno;
 - como elemento de mobiliario urbano, en particular como elemento de marquesinas; y
- 15 • como elemento de mobiliario, en particular como espejo, repisa de almacenaje, repisa para aparato electrodoméstico tal como frigorífico, elemento de cabina de ducha, tabique;
- como pantalla, en particular pantalla de televisión, pantalla táctil, pantalla plasma.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, sin limitar no obstante su alcance, en cualquiera de los aspectos descritos.

- 20 En estos ejemplos, todos los porcentajes se dan en peso.

Ejemplo 1 (según la técnica anterior)

Según este ejemplo se prepara una primera muestra E1 conforme a la enseñanza de la solicitud WO2007/012779.

Más concretamente, a una disolución que comprende 90% de isopropanol y 10% de ácido clorhídrico 0,3 N se añade 0,3% de bis(trietoxisilil)etano ($(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$).

- 25 Simultáneamente se prepara una disolución al 3% de perfluorodeciltrietoxisilano $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ en una mezcla de isopropanol (90%) / ácido clorhídrico 0,3 N (10%). Las dos disoluciones se mantienen con agitación durante 1 hora.

- Según una primera etapa de depósito, la disolución a base de bis(trietoxisilil)etano se deposita primero mediante frotamiento de un paño mojado (4 pasadas cruzadas) sobre un sustrato de vidrio pulido previamente mediante una disolución de óxido de cerio y después bien enjuagado con agua desmineralizada. El espesor de la capa de imprimación así obtenida es aproximadamente 7 nm.
- 30

- Una vez que se ha completado el depósito de la subcapa, la disolución de perfluorodeciltrietoxisilano se deposita a su vez por la misma técnica de frotamiento de un paño mojado. En este ejemplo y en los siguientes, el depósito de las capas con propiedades hidrófobas de tipo perfluoroalquilsilano se realiza por la técnica bien conocida de frotamiento de un paño mojado, según la cual el material o su precursor se deposita por mediación de un paño mojado. Por supuesto no se saldría, sin embargo, del marco de la invención si el depósito se realizara por cualquier otra técnica conocida para este fin en el campo, en particular por pulverización, que por otra parte permite un mejor control del espesor de las capas, por centrifugación según procedimientos conocidos en la técnica bajo el término inglés spin-coating, por inmersión (procedimientos llamados frecuentemente dip-coating) o incluso por riego (procedimientos llamados frecuentemente flow-coating).
- 35
- 40

Después de 15 minutos de espera a temperatura ambiente, el exceso de fluorosilano se elimina mediante limpieza con isopropanol. El espesor de la capa hidrófoba obtenida es aproximadamente 8 nm.

Ejemplo 2 (según la técnica anterior):

Según este ejemplo se prepara una segunda muestra E2 conforme a la enseñanza de la publicación EP 944 687.

- 45 Las mismas etapas que se han descrito anteriormente para el ejemplo 1 se reproducen para la preparación de la segunda muestra E2, pero el sustrato vítreo se trata esta vez con una disolución de imprimación de $Si(OC_2H_5)_4$ al 0,3 % en una disolución de 90% de isopropanol y 10 % de agua, durante la primera etapa de depósito. La densidad de la subcapa de sílice así obtenida es aproximadamente $1,4 \text{ g/cm}^3$.

El sustrato así revestido con la subcapa se pone entonces en contacto, por la técnica de frotamiento de un paño mojado, a temperatura ambiente, con una disolución al 3% de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ en una mezcla de 90% de isopropanol y 10% de agua acidificada con HCl 0,3 N. Después de 15 minutos de espera a temperatura ambiente, el exceso de fluorosilanos se elimina mediante limpieza con isopropanol. El espesor de la capa hidrófoba obtenida es aproximadamente 6 nm.

Ejemplo 3:

Se prepara una tercera muestra E3 que comprende únicamente una subcapa densa de sílice SiO_2 que comprende 8% en moles de aluminio, depositada por magnetrón de alta presión.

Al principio, el sustrato vítreo se introduce en la cámara de vacío de un dispositivo de magnetrón con el fin de depositar en su superficie una capa densa de sílice de espesor 5 nm y de densidad cercana a $2,0 \text{ g/cm}^3$.

Más concretamente, las condiciones de depósito magnetrón son las siguientes: se utiliza un blanco de dimensión $56 \times 12,5 \text{ cm}^2$, que contiene 92% en peso de silicio y 8% de aluminio. La presión en el recinto utilizado para el depósito se fija en 8 μbar (200 Pascuales) con caudales de gas de 15 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) de argón y de 12 sccm de dióxígeno.

El plasma se enciende aumentando la potencia DC de 0 a 2000 W a razón de 20 W/s. Se realiza la pulverización del blanco, que consiste en aplicar durante 3 minutos una potencia de 2000 W con pulsaciones de 40 kHz y 4 μs entre pulsos.

Se ajusta la velocidad de desplazamiento del sustrato bajo el blanco para obtener un espesor de 5 nanómetros de la capa densa de SiO_2 .

La superficie de la sílice densa se enjuaga con una disolución básica de NH_3 a $\text{pH} = 10$ justo antes de que el sustrato dotado de su imprimación de sílice densa se ponga en contacto a temperatura ambiente con la misma disolución de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ como se ha descrito anteriormente. Una capa con propiedades hidrófobas se obtiene de una manera similar a la ya descrita en los ejemplos 1 y 2 anteriores.

Ejemplo 4 (comparativo):

En este ejemplo se ha depositado sobre el sustrato un primer revestimiento hidrófobo que presenta dos subcapas.

Más concretamente, en primer lugar se deposita una primera imprimación constituida por una subcapa densa de sílice de 5 nm según el protocolo descrito en el ejemplo 3. En un segundo paso, la superficie de la sílice densa se enjuaga con una disolución básica de NH_3 a $\text{pH} = 10$, y se deposita mediante frotamiento de un paño mojado, sobre la primera capa de imprimación, una segunda capa obtenida a partir de la disolución de imprimación de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ al 0,3% en una disolución de 90% de isopropanol y 10% de agua acidificada descrita en el ejemplo 2. La densidad de la segunda capa de sílice así obtenida es aproximadamente 1,4.

El sustrato y su doble imprimación de sílice se ponen entonces en contacto a temperatura ambiente con la misma disolución de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ como se ha descrito anteriormente, y una capa con propiedades hidrófobas se obtiene de manera similar a la ya descrita en los ejemplos anteriores.

Ejemplo 5 (según la invención):

En este ejemplo se ha depositado sobre el sustrato un segundo revestimiento hidrófobo según la invención que presenta dos subcapas de imprimación.

Más concretamente, en primer lugar se deposita una primera imprimación constituida por una subcapa densa de sílice de 5 nm según el protocolo descrito anteriormente en el ejemplo 3. En un segundo paso, la superficie de la sílice densa se enjuaga con una disolución básica de NH_3 a $\text{pH} = 10$, y se deposita mediante frotamiento de un paño mojado, sobre la primera capa de imprimación, una segunda imprimación obtenida a partir de la disolución basada en bis(trietoxisilil)etano descrita anteriormente, según un protocolo idéntico al ya descrito en el ejemplo 1 anterior.

El sustrato y su doble imprimación (sílice densa + bis-silano) se ponen entonces en contacto a temperatura ambiente con la misma disolución de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ como se ha descrito anteriormente, y una capa con propiedades hidrófobas se obtiene de manera similar a la ya descrita en los ejemplos anteriores.

Se evalúan las cinco muestras E1 a E5 preparadas respectivamente según los ejemplos 1 a 5 de acuerdo con los criterios siguientes:

1°) Medida del ángulo de contacto inicial del agua con el sustrato vítreo, que proporciona una indicación de referencia de las propiedades hidrófobas del sustrato injertado.

2°) Resistencia a la abrasión, obtenida por la medida del ángulo de contacto residual del agua sobre la muestra después de que el revestimiento hidrófobo injertado sobre el sustrato haya sufrido una abrasión según la prueba de

fricción Opel®, llevada a cabo sobre las muestras con un fieltro de dureza H1, una carga de 0,4 kg/cm² sobre una superficie de 1,5 cm², con una velocidad de traslación de 50 ciclos/minuto y una velocidad de rotación de 6 vueltas/minuto. Una muestra se considera satisfactoria en la prueba si el ángulo de contacto sigue siendo superior a 90° después de 5000 ciclos.

- 5 3°) Resistencia a la radiación UV-A, medida por pruebas de iluminación continua de las muestras por una lámpara de xenón que emite una radiación UV cuya irradiancia integrada entre 300 y 400 nm es 60 W/m². Una muestra se considera satisfactoria en la prueba si el ángulo de contacto sigue siendo superior a 90° después de 2000 horas de exposición.
- 10 4°) Resistencia a la corrosión salina, medida por la prueba de Niebla Salina Neutra (BSN) como se describe según la norma NF ISO 9227. La prueba consiste en una pulverización, sobre muestras inclinadas a 20° con respecto a la vertical, de gotitas finas de agua salina (disolución de NaCl a 50 g/L, de pH = 7) a una temperatura de 35°C. A continuación se mide el ángulo de contacto. La norma más estricta actualmente en vigor para una aplicación sobre ventanas laterales de automóviles exige un ángulo de contacto del agua superior a 70° después de 300 horas de prueba.
- 15 Los resultados obtenidos para las muestras preparadas de acuerdo con los ejemplos 1 a 5 se exponen en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ejemplo / Muestra	Angulo de contacto inicial	Angulo tras la prueba Opel	Angulo tras la prueba UVA	Angulo tras la prueba BSN		
				2 días	7 días	18 días
E1 (técnica anterior)	112°	> 95°	> 90°	100°	89°	<70°
E2 (técnica anterior)	111°	> 95°	> 90°	<70°	-	-
E3 (comparativa)	113°	> 95°	> 90°	108°	107°	94°
E4 (comparativa)	114°	> 95°	> 90°	94°	94°	77°
E5 (invención)	114°	> 95°	> 90°	114°	109°	104°

- 20 La comparación de los datos indicados en la tabla 1 muestra que la presencia de una o varias subcapas de imprimación conduce a propiedades hidrófobas iniciales de la superficie tratada comparables para todas las muestras.

Igualmente las propiedades de resistencia a la abrasión y a las UV son casi idénticas y se ajustan a las normas, como lo demuestran los resultados obtenidos para las pruebas Opel® y UV en las diferentes muestras.

- 25 La muestra E5 según la invención, que comprende dos subcapas de imprimación, una primera de sílice densa y una segunda constituida por bis-silanos, muestra una resistencia a la corrosión salina, medida por la prueba BSN, muy superior a la de los revestimientos de las muestras E1 y E2 característicos de los sustratos hidrófobos conocidos hasta ahora. Además, la elección de utilizar dos subcapas según la invención, una primera de sílice densa y una segunda constituida por bis-silanos, conduce sorprendentemente a revestimientos que presentan resistencias hidrolíticas sorprendentemente elevadas como se indica en la tabla 1.

- 30 Ejemplos 6 a 8:

En una segunda serie de experimentos, se ha repetido el protocolo experimental descrito anteriormente en los ejemplos 3 a 5 respectivamente, pero se ha dejado el sustrato vítreo en la cámara de vacío del dispositivo de magnetron durante un tiempo que permite depositar en su superficie una capa densa de sílice de espesor 100 nm.

- 35 Aparte de esta diferencia, el protocolo experimental utilizado para la obtención de la muestra según el ejemplo 6 es idéntico en todos los aspectos al ya descrito en el ejemplo 3, el protocolo experimental utilizado para la obtención de la muestra según el ejemplo 7 es idéntico en todos los aspectos al ya descrito en el ejemplo 4 y el protocolo experimental utilizado para la obtención de la muestra según el ejemplo 8 es idéntico en todos los aspectos al ya descrito en el ejemplo 5.

Los resultados obtenidos para las diversas pruebas se indican en la tabla 2:

Tabla 2

Muestra	Angulo de contacto inicial	Angulo tras la prueba Opel	Angulo tras la prueba UVA	Angulo tras la prueba BSN		
				2 días	7 días	18 días
E6 (comparativa)	114°	> 95°	> 90°	114°	102°	95°
E7 (comparativa)	114°	> 95°	> 90°	102°	87°	75°
E8 (invención)	113°	> 95°	> 90°	113°	110°	105°

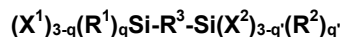
Se observa también en este caso que la muestra E8 según la invención presenta una resistencia hidrolítica muy superior, en particular para los periodos más largos de exposición a la Niebla Salina Neutra. Así como para la serie anterior de muestras, los datos indicados en la tabla 2 muestran que la elección de utilizar dos subcapas según la invención, una primera de sílice densa y una segunda que incorpora bis-silanos, conduce sorprendentemente a revestimientos que presentan resistencias hidrolíticas sorprendentemente elevadas. Además, la comparación de los ejemplos E5 y E8 según la invención muestra que los rendimientos de resistencia hidrolítica mejorados según la invención se pueden obtener con espesores muy pequeños en las diferentes capas, en particular la primera capa de imprimación de sílice densa. En particular, espesores del orden de varios nanómetros, por ejemplo de 2 a 20 nm o incluso de 2 a 10 nm de la subcapa de sílice densa resultan suficientes para la obtención de una resistencia hidrolítica muy mejorada, lo que permite limitar de manera conveniente el coste industrial de un depósito sobre el sustrato de dos capas sucesivas de imprimación según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un revestimiento hidrófobo sobre un sustrato vítreo, cerámico, o vitrocerámico, preferiblemente vítreo, caracterizándose dicho procedimiento por que comprende:

5 a) una primera etapa que consiste en depositar sobre dicho sustrato una primera capa de óxido de silicio SiO₂ que comprende eventualmente un elemento del grupo constituido por Al, B, C o Zr, siendo la densidad de dicha capa al menos 1,9 g/cm³ y preferiblemente al menos 2,0 g/cm³,

b) una segunda etapa que consiste en aplicar sobre dicha capa de imprimación densa una segunda capa de imprimación obtenida a partir de un agente de imprimación de tipo bis-silano y de fórmula:



10 en la que

- Si es silicio;

- R³ representa una cadena de carbonos lineal, ramificada, o aromática, preferiblemente lineal, en la que el número de carbonos que constituyen el enlace entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y preferiblemente está comprendido entre 1 y 4, ambos inclusive;

15 - R¹ y R² representan cada uno un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno;

- X¹ y X² son grupos hidrolizables,

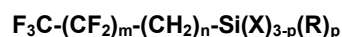
- q y q' son iguales a 0 ó 1, y preferiblemente son cero y

c) una etapa de depósito, sobre dicha segunda capa, de un revestimiento con propiedades hidrófobas y que comprende grupos fluorados.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el revestimiento hidrófobo comprende al menos un alquilsilano fluorado.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que X¹ y X² son grupos alcoxilo, preferiblemente metoxilo o etoxilo, o grupos haluro.

25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de depósito del revestimiento hidrófobo se implementa a partir de una disolución que comprende un perfluoroalquilsilano de fórmula:



en la cual:

- m = 0 a 15, preferiblemente 3 a 7;

30 - n = 1 a 5, preferiblemente n = 2

- p = 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1, muy preferiblemente 0;

- R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y

- X es un grupo hidrolizable tal como un grupo haluro o un grupo alcoxilo.

35 5. Sustrato vítreo, cerámico, vitrocerámico, preferiblemente vítreo, revestido con un revestimiento hidrófobo que comprende:

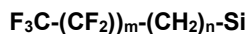
- una primera capa de imprimación de óxido de silicio SiO₂ que comprende eventualmente un elemento del grupo constituido por Al, B, C o Zr, siendo la densidad de dicha capa al menos 1,9 g/cm³ y preferiblemente al menos 2,0 g/cm³,

40 - una segunda capa de imprimación que comprende grupos Si-R³-Si, siendo elegido R³ del grupo constituido por cadenas de alquilo lineales, ramificadas, o aromáticas, preferiblemente lineales, en las que el número de carbonos que constituyen el enlace entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y preferiblemente está comprendido entre 1 y 4, ambos inclusive,

- una capa de revestimiento con propiedades hidrófobas en unión con dicha segunda capa de imprimación, que comprende grupos fluorados.

6. Sustrato que comprende un revestimiento hidrófobo según la reivindicación 5, en el que la capa de revestimiento con propiedades hidrófobas comprende o está constituida por un alquilsilano con grupo terminal perfluorado hidrófobo.

5 7. Sustrato que comprende un revestimiento hidrófobo según la reivindicación 6, en el que dicho alquilsilano con grupo terminal perfluorado es del tipo representado por la fórmula general:



con:

- m = 0 a 15, preferiblemente 3 a 7;

- n = 1 a 5, preferiblemente n = 2.

10 8. Sustrato que comprende un revestimiento hidrófobo según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el espesor de la capa con propiedades hidrófobas está comprendido entre 1 y 100 nm, preferiblemente entre 1 y 10 nm.

15 9. Sustrato que comprende un revestimiento hidrófobo según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el espesor de la primera capa de imprimación densa está comprendido entre 1 y 100 nm, preferiblemente entre 2 y 50 nm.

10. Sustrato que comprende un revestimiento hidrófobo según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el espesor de la segunda capa de imprimación de tipo bis-silano está comprendido entre 1 y 15 nm, preferiblemente entre 5 y 10 nm.

20 11. Producto vítreo que comprende un sustrato vítreo según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10 y que consiste en un acristalamiento monolítico, estratificado o múltiple.