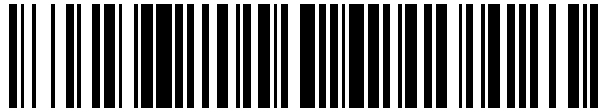


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 913**

51 Int. Cl.:

C03C 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12795541 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2780295**

54 Título: **Acristalamiento hidrófobo**

30 Prioridad:

16.11.2011 FR 1160419

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

28.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THOUMAZET, CLAIRE;
MELCHER, MARTIN;
HUIGNARD, ARNAUD y
LANTE, RAPHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 554 913 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

Acristalamiento hidrófobo

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un acristalamiento hidrófobo así como a un acristalamiento hidrófobo, en particular un parabrisas, obtenido por este procedimiento.

- 5 Existen en el mercado numerosos productos de vidrio mineral que presenta una superficie hidrófoba obtenida por injerto covalente de agentes hidrófobos que presentan generalmente una cadena siliconada o perfluoroalquilada.

Estos productos de vidrio de carácter hidrófobo se utilizan por ejemplo como acristalamientos para ventanas, para cabinas de ducha, o para acristalamientos automóviles.

- 10 La mayoría de los productos pierden no obstante progresivamente su carácter hidrófobo al cabo de un determinado tiempo que puede ir de unos meses a algunos años. Esta pérdida de hidrofobia es especialmente rápida para acristalamientos, tales como parabrisas, sujetos a sollicitaciones químicas y físicas importantes, tal como el limpiado por limpiacristales, los cambios de temperatura, la contaminación atmosférica, la luz solar, etc.

- 15 La solicitud de patente internacional nº WO2010/125964 divulga un acristalamiento hidrófobo constituido de un sustrato de vidrio mineral, de una subcapa de adhesión a base de un compuesto organometálico que puede contener de 0,3 a 50% de átomos de carbono, de nitrógeno, de cloro y/o de flúor. La subcapa presenta funciones capaces de reaccionar con las funciones sililo de un agente hidrófobo de tipo éter fluorado.

- 20 La solicitud de patente internacional nº WO2010/079299 a nombre del solicitante, divulga un procedimiento de obtención de un revestimiento hidrófobo sobre un sustrato en vidrio que incluye la formación de una subcapa a base de oxycarburo de silicio. El parámetro determinante para la durabilidad es la rugosidad de la subcapa de adhesión, que debe ser al menos igual a 4 nm (rugosidad RMS).

La sociedad Central Glass Co. propone actualmente bajo la denominación comercial Aquasplash® parabrisas hidrófobos con una capa de superficie constituida de una mezcla de fluorosilanos y silicona. La firma solicitante no obstante constató que la durabilidad de estos acristalamientos era inferior a 3 años.

- 25 No existe ninguna solución así hasta ahora que permite proponer parabrisas que conservan un carácter hidrófobo satisfactorio durante al menos 3 años.

- 30 En el marco de sus investigaciones destinadas a mejorar el carácter hidrófobo de los parabrisas y a prolongarlo incluso más allá de estos tres años, la firma solicitante constató, con una cierta sorpresa, que la composición química de una capa de adhesión de oxycarburo de silicio, y, en particular, la riqueza en carbono de tal capa, utilizada a continuación para el injerto covalente de un agente hidrófobo, tenía una influencia significativa e imprevista sobre la longevidad del revestimiento hidrófobo injertado.

- 35 La firma solicitante observó en particular que, cuando la relación carbono/silicio (C/Si) en una capa fina en SiO_xC_y era superior a 0,4 sobre una profundidad importante de dicha capa, la pérdida del ángulo de contacto de una gota de agua desionizada se reducía considerablemente con relación a capas que no alcanzaban esta relación C/Si o que alcanzaban esta relación de manera demasiado localizada, es decir, sobre una pequeña fracción de su profundidad solamente.

La firma solicitante por otro lado constató que se obtenía una elevada proporción de carbono sobre una profundidad importante de la capa de SiO_xC_y , no aumentando sino, de manera sorprendente, reduciendo el flujo de etileno (C_2H_4) con respecto al flujo de silano (SiH_4) en el procedimiento de deposición química en fase vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) de la capa de oxycarburo de silicio.

- 40 El conjunto de estos descubrimientos fue objeto de una solicitud de patente separada, presentada el mismo día que la presente solicitud.

Los acristalamientos hidrófobos que llevan subcapas de adhesión ricas en carbono así obtenidos presentan no obstante una elevada sensibilidad a la ralladura lo que representa un inconveniente molesto, en particular en el caso de acristalamientos expuestos a una abrasión bastante importante, tales como, por ejemplo, los parabrisas.

- 45 En el marco de sus investigaciones destinadas a optimizar aún más si cabe los acristalamientos hidrófobos, la firma solicitante descubrió que era posible aumentar considerablemente la resistencia a la ralladura de acristalamientos hidrófobos, depositando, sobre la primera subcapa de oxycarburo de silicio rica en carbono, una segunda subcapa de SiOC , más pobre en carbono o exenta de carbono (dicho de otra manera una capa de sílice), sin que eso reduzca de manera significativa la longevidad del revestimiento hidrófobo injertado.

- 50 La conservación de esta longevidad del revestimiento hidrófobo no era en efecto de ninguna manera previsible habida cuenta los resultados previos que habían mostrado que esto dependía, en particular, de la composición química, y del contenido en carbono, de la capa de adhesión. El experto en la técnica tenía, por lo tanto, todas las razones para pensar que al interponer una capa fina entre la capa de SiOC rica en carbono y el agente hidrófobo,

reduciría la longevidad del revestimiento hidrófobo.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de fabricación de un acristalamiento hidrófobo que incluye las siguientes etapas sucesivas:

- 5 a) formación de una capa de oxycarburo de silicio (SiO_xC_y) rica en carbono en la superficie de un sustrato de vidrio mineral, por deposición química en fase vapor (CVD) sobre al menos una parte de la superficie de dicho sustrato por puesta en contacto de dicha superficie con un flujo de gases reactivos que contienen etileno (C_2H_4), silano (SiH_4) y dióxido de carbono (CO_2), a una temperatura comprendida entre 600°C y 680°C , preferentemente entre 610°C y 660°C , la relación volumétrica de etileno/silano ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) durante la etapa a) siendo inferior o igual a 3,3,
- 10 b) formación de una capa de SiO_2 sobre la capa de oxycarburo de silicio depositada a la etapa a),
- c) recocido y/o puesta en forma del sustrato obtenido después de la etapa b), a una temperatura comprendida entre 580°C y 700°C , preferentemente entre 600°C y 680°C ,
- d) activación de la capa de sílice por tratamiento plasma o tratamiento químico ácido o básico, y
- e) injerto, por enlace covalente, de un agente hidrófobo fluorado en la superficie de la capa de sílice.

15 La presente invención tiene por otro lado por objeto un acristalamiento hidrófobo susceptible de ser obtenido por tal procedimiento.

El procedimiento según la invención comprende las etapas sucesivas a), b), c), d) y e).

20 La primera etapa del procedimiento según la invención (etapa a)) se emplea preferentemente sobre vidrio *float* en el interior del horno sobre baño de estaño o inmediatamente después de la salida del horno. Un modo de realización especialmente ventajoso consiste en efectuar la deposición por CVD en el interior del horno, donde es relativamente fácil crear una atmósfera confinada indispensable para un control satisfactorio de la composición química de la mezcla reactiva y de la capa depositada.

25 La mezcla de gases reactivos se introduce en el horno por una boquilla de la que la anchura cubre preferentemente al menos 90% de la anchura de la cinta de vidrio que se desplaza en el horno. Los gases reactivos (C_2H_4 , SiH_4 , CO_2) se mezclan generalmente con un gas portador, o gas diluyente, inerte tal como el nitrógeno (N_2).

Se conoce la deposición de capas finas de oxycarburo de silicio por CVD y el experto en la técnica sabrá ajustar los caudales de los gases reactivos en función de la velocidad de deslizado del vidrio, de las temperaturas del horno, y del espesor de las capas que se desea obtener.

30 En la presente invención, se ajustan las condiciones experimentales de la etapa a) (velocidad de desplazado de la cinta, caudal de los gases reactivos, etc) preferentemente de tal modo que el espesor de la capa de SiO_xC_y depositada está comprendida entre 10 y 200 nm, en particular entre 20 y 100 nm, y de manera especialmente preferente entre 40 y 70 nm.

Las temperaturas indicadas antes para la etapa a) son las del baño de estaño en la proximidad inmediata (menos de 20 cm) del tubo de deposición por el cual llega la mezcla de gases reactivos.

35 La relación entre el gas oxidante (CO_2) y el silano (SiH_4) está comprendida generalmente entre 1 y 50, preferentemente entre 1,5 y 10 y en particular entre 2 y 6.

40 Tal como se explicó antes la firma solicitante descubrió que, de manera bastante sorprendente, se obtenían capas de oxycarburo de silicio ricas en carbono utilizando para la etapa a) una relación volumétrica de etileno/silano ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) relativamente baja, a saber inferior o igual a 3,3. Esta relación está comprendida preferentemente entre 1 y 3,3 y en particular entre 1,5 y 3,3.

45 En efecto, para relaciones volumétricas $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ más elevadas, en particular superiores a 3,4, el contenido en carbono de la subcapa de oxycarburo de silicio no es ya suficiente para conseguir, después del injerto de un agente hidrófobo, propiedades hidrófobas duraderas. El descubrimiento del vínculo entre la relación volumétrica $\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$ y el contenido en carbono de las capas SiOC obtenidas, así como la incidencia sobre la durabilidad de las capas hidrófobas injertadas fue objeto de una solicitud separada, presentada el mismo día que la presente solicitud.

50 Existen numerosos métodos para depositar capas finas de sílice en la superficie de un sustrato de vidrio. Se pueden citar como ejemplo la deposición química en fase vapor (CVD) que utiliza como precursor el tetraetoxisilano (TEOS), la deposición química en fase vapor asistido por plasma (PECVD), la pulverización catódica bajo vacío sostenida por un campo magnético (pulverización magnetrón) o una combinación de estas dos últimas técnicas (PECVD-magnetrón).

La capa de sílice, depositada a la etapa b) tiene preferentemente un espesor comprendido entre 3 y 100 nm, en

particular entre 5 y 50 nm.

Las capas formadas en las etapas a) y b) son capas densas, no porosas, que tienen un índice de refracción comprendido entre 1,45 y 1,9.

5 Después de deposición de la capa de sílice (etapa b)), el sustrato cubierto con las dos capas finas se enfría, generalmente hasta temperatura ambiente, luego se somete a una etapa de recocido y/o puesta en forma, por ejemplo un bombeo.

10 El producto obtenido después de la etapa c) de recocido no presenta por supuesto aún propiedades hidrófobas. Para volverlo hidrófobo, es necesario activar la superficie por medio de un tratamiento plasma o de una hidrólisis básica o ácida – de tal manera para hacer accesible un gran número de grupos SiOH en la superficie de la capa de adhesión - luego aplicar en un plazo corto, no superando preferentemente algunos minutos, un agente hidrófobo capaz de reaccionar con las funciones silanol activadas.

15 La activación se puede emplear en instalaciones al vacío o a presión atmosférica, por ejemplo en un reactor RF capacitivo de placas paralelas. El tratamiento plasma sólo modifica muy poco, o incluso nada, la morfología física de la superficie que conserva, en particular, su rugosidad. El gas utilizado se elige generalmente del grupo constituido de N₂, O₂, H₂O y de una mezcla de estos gases. La firma solicitante obtuvo buenos resultados utilizando para la etapa de activación por plasma una mezcla de N₂ y H₂O obtenida por burbujeo de un flujo de nitrógeno en agua desionizada a temperatura ambiente. La mezcla agua/nitrógeno contiene hasta 3% en volumen de agua. La presión de trabajo se controla en un valor comprendido entre 75 y 300 mtorr, la potencia del reactor entre 150 y 5000 W y la duración de la etapa de activación está comprendida generalmente entre 1 minuto y alrededor de 15 minutos, típicamente entre 5 y 10 minutos.

20 Cuando la activación se emplea por vía líquida, se pone la superficie de la capa durante al menos algunos segundos, o incluso algunos minutos, en contacto con una solución de una fuerte base a pH > 10 o una solución de un fuerte ácido que presenta un pH < 4.

25 La etapa de activación se efectúa preferentemente inmediatamente antes de la etapa e) de injerto covalente de un agente hidrófobo. En efecto, las funciones silanol creadas por la activación son susceptibles de reaccionar entre sí o con componentes de la atmósfera y se vuelven entonces de nuevo indisponibles para la fijación del agente hidrófobo.

30 En un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, la etapa e) se emplea menos de 30 minutos, preferentemente menos de 15 minutos y en particular menos de 5 minutos después del final de la etapa de activación (etapa d)).

La etapa de hidrofobización se puede en principio hacer por cualquier técnica conocida, tal como la inmersión, la pulverización, la centrifugación, la deposición por plasma atmosférica o al vacío, o el arrugamiento (aplicación de una solución del agente hidrófobo por medio de un trapo empapado).

35 Se puede utilizar en la presente invención en principio a cualquier agente hidrófobo capaz de formar enlaces covalentes con los grupos silanol de la capa de oxycarburo de silicio. Se conocen a tales agentes y se describen, en particular, en las solicitudes EP 0.492.417, EP 0.492.545, EP 0.672.779 y WO 2007/012779. Estos documentos describen por otra parte distintos procedimientos de aplicación de estos reactivos de hidrofobización.

Se elige a los agentes hidrófobos utilizados en la presente invención preferentemente entre los fluoroalquilsilanos de fórmula:



Donde:

m = 0 a 15, preferentemente 5 a 9,

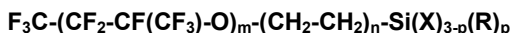
n = 1 a 5, preferentemente n = 2,

p = 0,1 ó 2, preferentemente 0 ó 1, en particular 0,

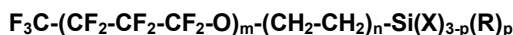
45 R es un grupo alquilo en C₁₋₈ ó un átomo de hidrógeno,

X es un grupo hidrolizable, preferentemente un átomo de halógeno o un grupo alcoxi en C₁₋₄.

Se puede también prever la utilización de compuestos de fórmula



o de fórmula:



Donde:

m = 2 a 30, y n = 1 a 3, preferentemente n = 1 y p, X y R tienen el mismo significado indicado más arriba.

- 5 Los reactivos hidrófobos se aplican preferentemente en forma de una solución hidroalcohólica ácida preparada extemporáneamente, por ejemplo una solución en el etanol o en el isopropanol que contiene generalmente menos de 15% de agua acidificada, por ejemplo, por ácido clorhídrico.

- 10 Esta solución de hidrofobización tiene preferentemente una concentración en agente hidrófobo comprendida entre 1 y 5% en peso. Se aplica sobre el producto semielaborado activado por medio de un trapo empapado de dicha solución. La duración de esta puesta en contacto del agente de hidrófobo con la superficie activada está comprendida preferentemente entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 10 y 30 minutos. El excedente de agente hidrófobo puede a continuación ser eliminado por un lavado con alcohol.

El acristalamiento hidrófobo de la presente invención es preferentemente un acristalamiento de vehículo automóvil, en particular un parabrisas.

- 15 Sus propiedades hidrófobas duraderas pueden no obstante también ser interesantes en otros ámbitos de utilización, por ejemplo, en el ámbito de la aviación (parabrisas de aviones), de los edificios (ventanas, puertas acristaladas), de los muebles (espejos, estantes de colocación, estantes para aparatos electrodomésticos, elementos de cabina de ducha, mamparas), de los muebles urbanos (paradas de autobuses), las pantallas de visualización (televisión, ordenadores, pantallas táctiles), etc.
- 20 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin por ello limitar el alcance que se define solamente por las reivindicaciones.

Ejemplos

Se preparan dos acristalamientos hidrófobos según la invención por el siguiente procedimiento:

- 25 a) deposición de una capa de oxycarburo de silicio rica en carbono por CVD (C_2H_2 , SiH_4 , CO_2 , diluyente N_2) utilizando una boquilla de una anchura de 3,3 m sobre un sustrato de vidrio *float* claro a una temperatura de 650°C (temperatura del baño de estaño en la proximidad inmediata de la boquilla); la anchura de la cinta es de 3,6 m, su espesor es de 2,8 mm. y su velocidad de desplazado es de 16,7 m/min; los caudales de los gases reactivos son los siguientes: SiH_4 (20,2 nL/min), C_2H_4 (35 nL/min), CO_2 (30 nL/min) en un diluyente de N_2 ; relación volumétrica $C_2H_2/SiH_4 = 1,73$;
- 30 b) deposición de una capa de sílice por pulverización magnetrón que tiene un espesor de 5 nm o 15 nm;
- c) recocido a una temperatura de 640°C durante 8 minutos,
- d) activación por un plasma H_2O/N_2 , y
- e) injerto de un agente hidrófobo por arrugamiento de una solución que contiene 2% de $CF_3-(CF_2)_7(CH_2)_2-Si(OEt)$ en una mezcla de isopropanol y agua acidificada (0,3 NHCl) (90/10).
- 35 Se prepara por otra parte un acristalamiento hidrófobo comparativo por un procedimiento que incluye las etapas a), c), d) y f), pero que no incluye la deposición de una capa de sílice (etapa b)).

La evaluación del carácter hidrófobo de los productos terminados se hace por medida del ángulo de contacto ($\theta_{inicial}$) de una gota de agua desionizada por medio de un tensiómetro automático KRÜSS. Cuanto más elevado es el ángulo de contacto, más hidrófobo es el producto terminado.

- 40 El conjunto de las muestras se somete a continuación a un envejecimiento acelerado durante el cual la muestra se somete a ciclos de lluvia artificial, de secado, de iluminación y de limpiado por escobillas de limpiaparabrisas. La duración total del envejecimiento acelerado es de 32.000 minutos.

Al final de este envejecimiento acelerado, se mide de nuevo el ángulo de contacto (θ_{final}) que disminuye para el conjunto de las muestras. La pérdida del ángulo de contacto es igual a $\theta_{inicial} - \theta_{final}$.

- 45 La tabla 1 presenta por otro lado los resultados de un ensayo de resistencia a la ralladura (*Erichsen Scratch Test*) que consiste en aplicar una fuerza constante (mediante una punta normalizada) a una muestra animada de un movimiento de rotación. Se tiene en cuenta la fuerza (F) expresada en Newton (N) que corresponde a la aparición de una ralladura visible a simple vista.

Tabla 1

Ejemplo	SiH ₄ (nL/min)	C ₂ H ₄ (nL/min)	CO ₂ (nL/min)	Espesor capa SiO ₂	C ₂ H ₄ /Si H ₄	$\theta_{i\text{inicial}}$	$\theta_{i\text{inicial}} - \theta_{f\text{inial}}$	F (N)
1 (comp.)	20,2	35	30	-	1,73	116	14°	0,5
2 (invención)	20,2	35	30	5 nm	1,73	117	11°	> 2
3 (invención)	20,2	35	30	15 nm	1,73	119	13°	> 2

Estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de una fina capa de SiO₂ permite mejorar significativamente la resistencia a la ralladura de los acristalamientos hidrófobos sin que esto lleva a una degradación de la durabilidad del carácter hidrófobo de los acristalamientos. La pérdida del ángulo de contacto es en efecto sensiblemente idéntica para los tres ejemplos.

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de un acristalamiento hidrófobo que incluye las siguientes etapas sucesivas:

- 5 a) formación de una capa de oxycarburo de silicio (SiO_xC_y) rica en carbono en la superficie de un sustrato de vidrio mineral, por deposición química en fase vapor (CVD) sobre al menos una parte de la superficie de dicho sustrato por puesta en contacto de dicha superficie con un flujo de gases reactivos que contienen etileno (C_2H_4), silano (SiH_4) y dióxido de carbono (CO_2), a una temperatura comprendida entre 600°C y 680°C , preferentemente entre 610°C y 660°C , la relación volumétrica de etileno/silano ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4$) durante la etapa a) es inferior o igual a 3,3,
- 10 b) formación de una capa de SiO_2 sobre la capa de oxycarburo de silicio depositada a la etapa a),
- c) recocido y/o puesta en forma del sustrato obtenido después de la etapa b), a una temperatura comprendida entre 580°C y 700°C , preferentemente entre 600°C y 680°C ,
- d) activación de la capa de sílice por tratamiento plasma o tratamiento químico ácido o básico, y
- e) injerto, por enlace covalente, de un agente hidrófobo fluorado en la superficie de la capa de sílice.

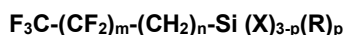
15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea la etapa a) sobre vidrio float en el interior del horno sobre baño de estaño o inmediatamente después de la salida del horno, preferentemente en el interior del horno.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la capa de SiO_2 en la etapa b) está formada por deposición química en fase vapor (CVD) que utiliza como precursor el tetraetoxisilano (TEOS), deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD), pulverización catódica al vacío sostenida por un campo magnético (pulverización magnetrón) o una combinación de estas dos últimas técnicas (PECVD-magnetrón).

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las condiciones de la etapa a) son tales que la capa de SiO_xC_y depositada presenta un espesor comprendido entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 100 nm, en particular entre 40 y 70 nm.

25 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de sílice, depositada en la etapa b), tiene un espesor comprendido entre 3 y 100 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se elige el agente hidrófobo fluorado injertado en la etapa d) entre los fluoroalquilsilanos de fórmula:



donde

30 $m = 0$ a 15, preferentemente 5 a 9,

$n = 1$ a 5, preferentemente $n = 2$,

$p = 0, 1$ ó 2, preferentemente 0 ó 1, en particular 0,

R es un grupo alquilo en C_{1-8} ó un átomo de hidrógeno,

X es un grupo hidrolizable, preferentemente un átomo de halógeno o un grupo alcoxi en C_{1-4} .

35 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente hidrófobo se aplica en forma de una solución hidroalcohólica ácida, preferentemente por medio de un trapo empapado de dicha solución.

8.- Acristalamiento hidrófobo susceptible de ser obtenido por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

40 9.- Acristalamiento hidrófobo según la reivindicación 8, caracterizado porque se trata de un acristalamiento de automóvil, preferentemente de un parabrisas.