

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 089**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C04B 41/52 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2006 PCT/FR2006/050741**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2007 WO07012779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06794494 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 1919836**

54 Título: **Revestimiento hidrófobo que comprende una imprimación que comprende un bis silano y una capa hidrófoba que comprende un alquisilano fluorado**

30 Prioridad:

26.07.2005 FR 0552309

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

19.09.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**CODAZZI, NATHALIE;
HUIGNARD, ARNAUD y
DROS, ANNE, BEREND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 089 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

Revestimiento hidrófobo que comprende una imprimación que comprende un bis silano y una capa hidrófoba que comprende un alquilsilano fluorado

5 La presente invención se refiere al tratamiento hidrófobo/oleófobo de un sustrato, particularmente constituido por un material de vidrio, cerámico, vitrocerámico, etc.

Los acristalamientos según la invención son por ejemplo acristalamientos de vidrio. Se utilizan, en particular, en el campo aeronáutico, ferroviario o automóvil. Pueden ser también utilizados en el campo de la construcción o en el campo del acondicionamiento interior, como por ejemplo, en paneles decorativos, en mobiliario, en electrodomésticos (puertas de frigoríficos, de hornos, vitrinas) etc.

10 Este tipo de tratamiento pretende de manera conocida dar al sustrato el carácter de no mojabilidad, también llamado anti-lluvia.

Por mojabilidad se designa la propiedad según la cual los líquidos polares o no polares se adhieren sobre el sustrato y forman una película molesta, así como la tendencia de un sustrato a retener el polvo o la suciedad de cualquier naturaleza, huellas de dedos, insectos, etc.

15 La presencia de agua y/o de suciedad es molesta en particular para un sustrato transparente del tipo acristalamiento, particularmente utilizado en el campo del transporte.

La propiedad de no mojabilidad de un sustrato, más comúnmente llamada hidrofobia/oleofobia, es tanto más elevada cuanto más elevados son los ángulos de contacto entre un líquido hidrófilo u oleófilo, por ejemplo al menos 90° para el agua. 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 por conferir esta propiedad de hidrofobia/oleofobia son por ejemplo los 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, esta capa se puede obtener aplicando sobre la superficie de un sustrato una solución que contiene organosilanos fluorados en un disolvente orgánico no acuoso. Como disolvente orgánico no acuoso, el documento EP 0 492 545 cita, en particular, el n-hexadecano, el tolueno, el xileno, etc. Estos disolventes son particularmente apropiados para un clorosilano fluorado. Es igualmente posible, según este documento, utilizar un alcohol metílico o etílico como disolvente cuando el silano fluorado es un alcoxisilano fluorado.

Los agentes hidrófobos/oleófobos corrientes son, en particular alquilsilanos cuyo grupo alquilo contiene al menos una extremidad perfluorada, es decir que consiste en un grupo $F_3C-(CF_2)_n-$, en el que n es un número entero positivo o nulo. Debido a esto la solicitud de patente EP 0 719 743 indica los carburos perfluorados como disolventes apropiados.

Uno de los problemas que se plantean con más agudeza en el campo de la invención es en primer lugar el de la abrasión del revestimiento hidrófobo/oleófobo. Esta abrasión se produce más o menos durante las operaciones de limpieza del sustrato, periódicamente indispensables en particular para restaurar una visión satisfactoria a través de un sustrato transparente. Así se busca constantemente ralentizar la eliminación progresiva de los revestimientos hidrófobos/oleófobos de los tipos mencionados anteriormente, que se produce sobre todo bajo la acción del limpiaparabrisas en el caso de un parabrisas de automóvil. Por otra parte, tal eliminación puede también ser el resultado de una degradación por la radiación ultravioleta.

Es igualmente conocido de la solicitud de patente EP 0 492 545 A2, citada anteriormente, el aumento de la adherencia del revestimiento hidrófobo/oleófobo sometiendo el sustrato a un tratamiento de imprimación antes de aplicar el revestimiento. Este tratamiento consiste en formar una fina capa intermedia a partir de dichos agentes de imprimación o primarios, que son compuestos por silicio que tienen al menos dos funciones hidrolizables. De forma muy conocida, una de las dos funciones hidrolizables permite el enlace químico al sustrato por un átomo de oxígeno unido al átomo de silicio; la segunda función hidrolizable permite la fijación del agente hidrófobo/oleófobo. Se mencionan en la solicitud EP 0 492 545 A2, 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 sub-capa o capa de imprimación a base de sílice sol-gel obtenida a partir de un precursor del tipo $Si(OEt)_4$ o $SiCl_4$ y una capa funcional a base de perfluorodoalquilsilano.

50 Con el fin de mejorar más las propiedades de resistencia mecánica del revestimiento hidrófobo, la patente EP 1 102 825 describe una composición para un revestimiento hidrófobo/oleófobo integrando en una misma capa a la vez un alquilsilano fluorado y un bis-silano.

Sin embargo, si tales sub-capas permiten obtener comportamientos de acuerdo con la gran mayoría de especificaciones UV y resistencias mecánicas actuales, como por ejemplo las impuestas por los fabricantes de

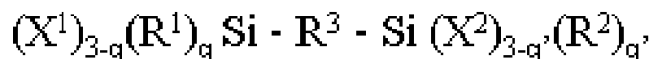
automóviles, sobre todo a la abrasión, éstas en general no presentan una inercia química suficiente que les permita típicamente satisfacer los criterios de resistencia a la corrosión salina.

En particular, los ensayos llevados a cabo por la solicitante han demostrado que, en la mayoría de los casos, tales revestimientos cumplen difícilmente con el cuaderno de cargas impuesto en la materia por los fabricantes de automóviles y medido por ejemplo por el ensayo de resistencia a Niebla Salina Neutra (NSN) según la norma NF ISO 9227. Así, los revestimientos descritos en las solicitudes de patentes EP 944 687 y EP 1 102 825, cuyos comportamientos de resistencia a las UV y de resistencia mecánica han sido satisfactorias, presentan comportamientos insuficientes frente la corrosión salina, tal como ha sido medida por el ensayo NSN. Esta insuficiencia podría limitar su desarrollo, en particular en el mercado asiático dónde las normas son las más severas en este campo.

La presente invención tiene así como principal objetivo revestimientos resistentes no solamente a la abrasión y a la radiación UV, sino que presentan además una importante inercia química, es decir permitiendo típicamente cumplir los cuadernos de cargas impuestos en el momento actual por la industria automovilística, a la vez en términos de resistencia a la abrasión, a las UV y a la corrosión salina. Los revestimientos según la invención presentan además comportamientos sensiblemente iguales a las de los revestimientos conocidos a fecha de hoy en lo concerniente a las demás especificaciones necesarias a sus diferentes usos, tales como por ejemplo la adherencia mecánica, la resistencia al agua, etc.

Con este fin, según un primer aspecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de un revestimiento hidrófobo/oleófobo sobre un substrato de preferencia constituido por un material vítreo, una cerámica, o una vitrocerámica, dicho procedimiento caracterizándose por que comprende:

a) una etapa inicial que consiste en aplicar sobre dicho substrato una primera cobertura de evaporación obtenida a partir de un agente de evaporación de fórmula:



en la que

-Si es silicio.

- R³ representa una cadena carbonada lineal, ramificada o aromática, de preferencia lineal, en la que el número de carbonos que establecen la unión entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y de preferencia está comprendido entre 1 y 4;

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

-X¹ y X² son grupos hidrolizables idénticos o diferentes;

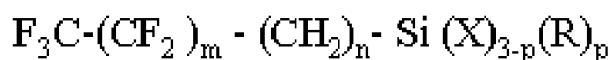
- q y q' son iguales a 0 o 1 y de preferencia son nulos y

b) una segunda etapa de depósito sobre la mencionada primera capa de un revestimiento hidrófobo que comprende al menos un alquilsilano fluorado.

Por el número de carbonos que establecen la unión entre dos átomos de silicio, se entiende, en el sentido de la presente descripción, el número de átomos de carbono más pequeño que permiten la unión lineal entre dos átomos de silicio y no el número total de átomos de carbono colocados entre los dos silicios. Esta definición es particularmente pertinente cuando un grupo ramificado o de ciclo aromático está presente entre ellos. A título de ejemplo, este número de carbonos es igual a 8 en el bis-sililetilbenceno descrito en el ejemplo 8.

Generalmente, X¹ y X² son grupos alcoxi, de preferencia metoxi o etoxi, o grupos halogenuros.

La etapa de depósito del revestimiento hidrófobo se realiza por ejemplo a partir de una solución obtenida a partir de un perfluoroalquilsilano del tipo representado por la fórmula general:



en la que:

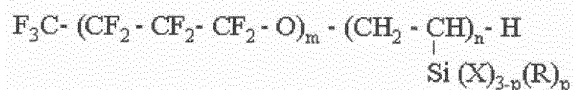
- m = 0 a 15, de preferencia 5 a 9;

- n = 1 a 5, de preferencia n = 2

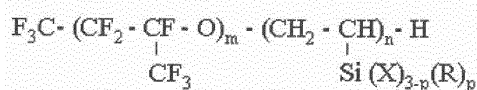
- p = 0, 1 o 2, de preferencia 0 o 1, de manera muy preferida 0;
- R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y
- X es un grupo hidrolizable así como un grupo halogenuro o un grupo alcoxi.

5 Según un modo alternativo, la etapa de depósito del revestimiento hidrófobo se realiza a partir de un perfluoroalquilsilano del tipo perfluoropoliétersilano por ejemplo tal como el descrito en la patente EP 844 265 o también en la solicitud de patente US 2004/0247886 o la patente US 6,649,272 B2.

De preferencia, dicho perfluoropoliétersilano es del tipo representado por la fórmula general:



o por la fórmula general



10

en las que:

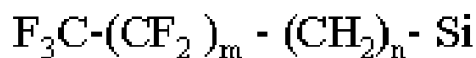
- m = 2 a 30
- n = 1 a 3, de preferencia n = 1
- p = 0, 1 o 2, de preferencia 0 o 1, de manera muy preferida 0;
- 15 - R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y
- X es un grupo hidrolizable tal como un grupo halogenuro o un grupo alcóxido.

El revestimiento hidrófobo para un substrato vítreo, cerámico, vitrocerámico comprende:

20 - una capa de imprimación aplicada directamente sobre dicho substrato y que comprende grupos Si-R³-Si, R³ siendo elegido del grupo constituido por cadenas alquilo lineales, ramificadas o aromáticas, de preferencia lineales, en las que el número de carbonos que establece la unión entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y de preferencia está comprendido entre 1 y 4.

- una capa de revestimiento en conexión con dicha capa de imprimación y ue comprende un alquilsilano con extremidad perfluorada hidrófoba/oleófoba.

Según un primer modo, dicho alquilsilano es del tipo representado por la fórmula general:

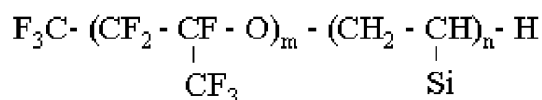


25

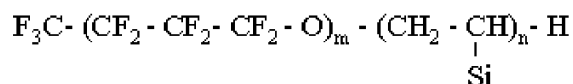
con:

- m = 0 a 15, de preferencia 5 a 9;
- n = 1 a 5, de preferencia n = 2.

30 Según un segundo modo, dicho alquilsilano comprende un grupo del tipo perfluoropoliéter De preferencia, dicho alquilsilano es del tipo representado por la fórmula general:



o por la fórmula general:



en las que:

- m = 2 a 30

- n = 1 a 3, de preferencia n= 1.

5 La capa hidrófoba puede igualmente comprender o estar constituida por una mezcla de un alquilsilano con extremidad perfluorada según el primer modo y de un alquilosilano que comprende un grupo perfluopoliéter según el segundo modo, tal como el descrito por el ejemplo en la solicitud EP 1 229 085.

Por ejemplo, el espesor de la capa de imprimación está comprendido entre 1 y 20 nm, de preferencia entre 2 y 5 nm.

El espesor de la capa del revestimiento puede estar comprendido entre 1 y 10 nm, de preferencia entre 1 y 5 nm.

10 Otro objeto de la invención consiste en un producto cuya superficie exterior, más común constituida por un material vítreo, cerámico, vitrocerámico o una materia mineral natural, provista de, al menos en parte, un revestimiento hidrófobo/oleófobo tal como se ha descrito anteriormente u obtenido a partir de un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

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

Es preciso que se entienda:

15 Por "acristalamiento monolítico" un acristalamiento constituido por una única hoja de vidrio.

Por "acristalamiento laminado", un apilamiento de varias hojas unidas entre sí, por ejemplo hojas de vidrio o de material plástico fijadas entre sí por medio de capas adhesivas de polivinilbutiral, poliuretano...; y

Por "acristalamiento múltiple" un conjunto de hojas separadas, es decir particularmente separadas entre sí por capas de aire.

20 El interés del revestimiento hidrófobo/oleófobo de la invención para este tipo de productos es doble. En primer lugar, permite el flujo de gotas de agua o de otro líquido sobre las superficies verticales o inclinadas, eventualmente bajo el efecto de fuerzas aerodinámicas por ejemplo en el caso de un vehículo en movimiento. Además, estas gotas que fluyen engloban y arrastran suciedad. La visibilidad a través del acristalamiento es mejorada hasta tal grado que se puede dispensar en ciertos casos de dispositivos de limpieza (limpia cristales, limpiaparabrisas).

25 Por último, la invención tiene igualmente como objeto las aplicaciones del producto descritas anteriormente:

- como acristalamiento para vehículo de transporte (acristalamientos laterales de automóviles, parabrisas para la aviación o para los automóviles) o para la construcción;

- como placa de cocina vitrocerámica, puerta de horno;

- como elemento de mobiliario urbano, particularmente como elemento de marquesina; y

30 - como elemento mobiliario, particularmente como espejo, estantes de despensa, estantes para aparatos electrodomésticos tales como frigorífico, elemento de cabina de ducha, mampara;

- como pantalla, particularmente pantalla de televisión, pantalla táctil, pantalla de plasma.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin sin embargo limitar el alcance, bajo ninguno de los aspectos descritos.

35 En estos ejemplos, todos los porcentajes se dan en masa.

EJEMPLO 1:

Según este ejemplo se prepara una primera muestra E1 conforme a la invención.

0,3% de bis(trietoxisilil)etano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ se añade a una solución que comprende 90% de isopropanol y 10% de ácido clorhídrico 0,3 N.

40 Paralelamente, se prepara una solución al 3% de perfluorodeciltrietoxisilano $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ en la mezcla isopropanol (90%) / ácido clorhídrico 0,3 N (10%). Las dos soluciones se mantienen bajo agitación durante 15 minutos.

Según una primera etapa de depósito, la solución a base de bis(trietoxisilil)etano se deposita después mediante pliegues (4 pasos cruzados) sobre la cara aire de un substrato de vidrio previamente pulido con ayuda de una

solución de óxido de cerio después se enjuaga abundantemente con agua desmineralizada. El espesor de la capa de imprimación así obtenida es de alrededor de 4 nm.

5 En cuanto el depósito de la sub-capa está finalizado, la solución de perfluorodeciltrietoxisilano se deposita a su vez mediante la misma técnica de pliegue. En este ejemplo y en los siguientes, el depósito de las diferentes capas se efectúa por la técnica bien conocida de pliegue, en la que el material o su precursor se deposita por el medio de un trapo empapado. Pos supuesto, no se saldría del campo de la invención si el depósito se realizase por cualquier otra técnica conocida para este fin en dicho campo, en particular por pulverización, que permite además un mejor control del espesor de las capas, por centrifugación, según los procedimientos conocidos en la materia con el término inglés spin-coating, por remojo (procedimientos a menudo llamados dip-coating) o incluso por pulverización (procedimientos a menudo llamados flow-coating).

10 Tras 15 minutos de espera a temperatura ambiente, el excedente de fluorosilano se elimina por una limpieza con isopropanol. El espesor de la capa obtenida es de alrededor de 4 nm.

Alternativamente, se ha preparado otra muestra E2 a partir de los mismos reactivos y técnicas con la diferencia que los depósitos sucesivos se han efectuado esta vez sobre la cara de estaño del sustrato de vidrio.

15 EJEMPLO 2

Se han reproducido las mismas etapas que anteriormente para la preparación de una segunda muestra E3, pero el sustrato de vidrio se trata esta vez sobre su cara aire por una solución de imprimación de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ al 0,4 % en peso en una solución del 90% en peso de etanol y 10% en peso de agua, durante la primera etapa de depósito.

20 El sustrato así revestido de la sub-capa se pone en contacto entonces a temperatura ambiente con una solución 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 etanol y 10% de agua, acidificado por HCl al 0,3 N.

EJEMPLO 3:

Una tercera muestra E4 se prepara según un modo idéntico a los precedentes y conforme a las enseñanzas de la patente EP 1 102 825.

25 El sustrato de vidrio, idéntico al utilizado en los ejemplos precedentes y que se ha sometido a la misma preparación sobre su cara aire, es tratado con una solución de imprimación de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ al 0,4% de peso en una solución de 90% en peso de etanol y 10% de peso en agua.

El sustrato y su imprimación se ponen entonces en contacto a temperatura ambiente con una solución de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ en proporciones respectivas de 3 y 1% en peso de una mezcla de 90% en peso de etanol y 10% de peso en agua, acidificado por HCl 0,3 N.

30 EJEMPLO 4:

Se evalúan las cuatro muestras E1, E2, E3 y E4 preparadas según los ejemplos 1 a 3 según los siguientes criterios:

1º) La medida del ángulo de contacto del agua inicial, que proporciona una indicación de referencia del carácter hidrófobo del sustrato injertado.

35 2º) La resistencia a la abrasión, obtenida por la medida del ángulo de contacto residual del agua sobre la muestra después de que el revestimiento hidrófobo/oleófobo injertado haya sufrido una abrasión siguiendo dos ensayos diferentes:

40 a) el ensayo de fricción Opel®, llevado sobre las muestras con un marcador de dureza H1, una carga de $0,4 \text{ kg/cm}^2$ sobre una superficie de $1,5 \text{ cm}^2$, con una velocidad de traslación de 50 ciclos/minutos y una velocidad de rotación de 6 vueltas/minuto. Una muestra se juzga satisfactoria al ensayo si el ángulo de contacto permanece superior a 80° después de 5000 ciclos.

b) el ensayo de fricción Toyota®, practicado según la normativa TSR7503G, una carga de $0,3 \text{ kg/cm}^2$ sobre una superficie de 4 cm^2 con una velocidad de traslación de 40 ciclos/minuto y utilizando un dispositivo fabricado por la compañía Daiei Kagaku Seiki. Una muestra se juzga satisfactoria según el ensayo si el ángulo de contacto permanece superior a 80° después de 1500 ciclos.

45 3º) la resistencia a la radiación UV-A, medida mediante ensayos de iluminación en continuo de las muestras por una lámpara de Xenon que emite una radiación UV cuya iluminación integrada entre 300 y 400 nm es de 60 W/m^2 . Una muestra se juzga satisfactoria al ensayo si el ángulo de contacto permanece superior a 80° después de 2000 ciclos.

50 4º) La resistencia a la corrosión salina, medida mediante el ensayo de Niebla Salina Neutra (NSN) tal como se describe según la norma NF ISO 9227. El ensayo consiste en una pulverización de finas gotitas de agua salina (solución de NaCl a 50g/l de pH = 7) a una temperatura de 35°C . Las muestras están inclinadas a 20° en relación

con la vertical. La norma más severa en vigor en la actualidad para una aplicación sobre acristalamientos laterales de automóviles exige un ángulo de contacto de agua superior a 70° después de 300 horas de ensayo.

Los resultados obtenidos para las muestras preparadas conforme a los ejemplos 1 á 3 se detallan en la tabla 1:

| Muestra | Ángulo de contacto inicial | Ángulo según el ensayo Opel (5000 ciclos) | Ángulo según el ensayo Toyota (5000 ciclos) | Ángulo según el ensayo UV-A (2000 horas) | Ángulo según el ensayo NSN | |
|---------|----------------------------|---|---|--|----------------------------|------|
| | | | | | 300 h | 600h |
| E1 | 105° | >95° | >90° | >85° | >85° | >80° |
| E2 | 105° | >95° | >90° | >85° | >95° | >85° |
| E3 | 105° | >95° | <80° | >85° | <60° | <50° |
| E4 | 105° | >95° | <80° | >85° | <60° | <50° |

Tabla 1

- 5 La comparación de los datos de la Tabla 1 muestra que la presencia de una sub-capa de imprimación conforme a la invención conduce a propiedades anti-lluvia iniciales de la superficie tratada idénticas a las obtenidas con la imprimación de la técnica anterior.

Del mismo modo las propiedades de resistencia a la abrasión y UV son sensiblemente idénticas, como lo muestran los resultados obtenidos para los ensayos Opel®, Toyota® y UV en las diferentes muestras.

- 10 Las muestras E1 y E2 que comprenden el recubrimiento hidrófobo/oleófobo de acuerdo con la invención muestran una resistencia a la corrosión salina, tal como se mide mediante el ensayo NSN mucho mejor que la de los revestimientos conocidos hasta ahora.

EJEMPLOS 5 a 8:

- 15 En estos ejemplos, se muestra la influencia de la naturaleza de la cadena de alquilo R³ presente entre los dos átomos de silicio en el bis-silano usado para la capa de imprimación sobre las propiedades del revestimiento hidrófobo obtenido finalmente. El protocolo experimental es el mismo que el descrito en el ejemplo 1, pero el precursor usado para la obtención la capa de imprimación se reemplaza de la forma siguiente:

Ejemplo 5: preparación de una muestra E5 a partir de bis(trietoxisilil)metano (CH₃O)₃Si(CH₂)Si(OCH₃)₃

Ejemplo 6: preparación de una muestra E6 a partir de bis(trietoxisilil)hexano (CH₃O)₃Si(CH₂)⁶Si(OCH₃)₃

- 20 Ejemplo 7: preparación de una muestra E7 a partir de bis(trietoxisilil)octano (CH₃O)₃Si(CH₂)₈Si(OCH₃)₃

Ejemplo 8: preparación de una E8 muestra a partir de bis(trietoxisililetil)benceno (CH₃O)₃Si(CH₂)₂-φ(CH₂)₂Si(OCH₃)₃, en la que φ es un ciclo benceno.

Los resultados obtenidos para los diferentes ensayos se muestran en la Tabla 2:

| muestra | Ángulo de contacto inicial | Ángulo según el ensayo Opel (5000 ciclos) | Ángulo según el ensayo Toyota (1500 ciclos) | Ángulo según el ensayo UV-A (2000 horas) | Ángulo según el ensayo NSN | |
|---------|----------------------------|---|---|--|----------------------------|------|
| | | | | | 300 h | 600h |
| E5 | 105° | >95° | >90° | >85° | >90° | >80° |
| E6 | 105° | <70° | - | >85° | >95° | >85° |
| E7 | 105° | <70° | - | >85° | >95° | >85° |
| E8 | 105° | >80° | <60° | >85° | >85° | >75° |

Tabla 2

- 25 Se señala que el aumento de la longitud de la cadena alquilo R³ no influye en las calidades de resistencia a la corrosión salina. Por el contrario, los ensayos de resistencia a la abrasión son menos favorables cuando la cadena de carbono lineal comprende 6 o más átomos de carbono.

REIVINDICACIONES

1 Procedimiento de obtención de un revestimiento hidrófobo/oleófobo sobre un sustrato de preferencia constituido por un material de vidrio, de una cerámica, o de una vitrocerámica, caracterizándose dicho procedimiento por que comprende:

- 5 a) una primera etapa que consiste en aplicar sobre dicho sustrato una primera capa de imprimación a partir de un agente de imprimación de fórmula:



en la que

-Si es silicio.

- 10 - R³ representa una cadena carbonada lineal, ramificada o aromática, de preferencia lineal, en la que el número de carbonos que establecen la unión entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y de preferencia está comprendido entre 1 y 4;

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

- X¹ y X² son grupos hidrolizables idénticos o diferentes;

- 15 - q y q' son iguales a 0 o 1 y de preferencia son nulos y

b) una segunda etapa de depósito sobre la mencionada primera capa de un revestimiento hidrófobo que comprende al menos un alquilsilano fluorado.

2 Procedimiento según la reivindicación 1 en el que X¹ y X² son grupos alcoxi, de preferencia metoxi o etoxi, o grupos halogenuros.

- 20 3 Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que la etapa del depósito del revestimiento hidrófobo se realiza a partir de una solución obtenida a partir de un perfluoroalquilsilano de fórmula:



en la que:

- m = 0 a 15, de preferencia 5 a 9;

- 25 -n = 1 a 5, de preferencia n = 2;

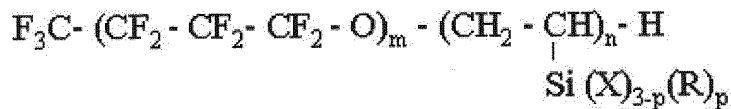
- p = 0, 1 o 2, de preferencia 0 o 1, de manera muy preferida 0;

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

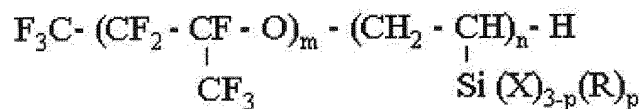
- X es un grupo hidrolizable tal como un grupo halogenuro o un grupo alcoxi.

- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque la etapa del depósito del revestimiento hidrófobo se realiza a partir de una solución obtenida a partir de un perfluoroalquilsilano del tipo perfluoropoliétersilano.

5. Procedimiento según la reivindicación 4 en el que dicho perfluoropoliétersilano es de fórmula:



o de fórmula



en las que:

- m = 2 a 30

- n = 1 a 3, de preferencia n = 1

5 - p = 0, 1 o 2, de preferencia 0 o 1, de manera muy preferida 0;

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

- X es un grupo hidrolizable tal como un grupo halogenuro o un grupo alcoxi.

6 Producto cuya superficie exterior, por ejemplo, constituida por un material vítreo, cerámico o vitrocerámico, está provisto al menos en parte de un revestimiento hidrófobo que comprende:

10 - una capa de imprimación directamente aplicada sobre dicho sustrato y que comprende los grupos Si-R³-Si, R³ siendo elegido del grupo constituido por las cadenas alquilo lineales, ramificadas, o aromáticas, de preferencia lineales, en el que el número de carbonos que establecen el unión entre los dos átomos de silicio es inferior a 6 y de preferencia está comprendido entre 1 y 4,

15 - una capa de revestimiento en relación con dicha capa de imprimación y que comprende un alquilsilano con extremidad perfluorada hidrófoba/oleófoba.

7. Producto según la reivindicación 6 en la que dicho alquilsilano con extremidad perfluorada es del tipo representado por la fórmula general:



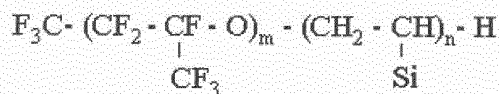
con:

20 - m = 0 a 15, de preferencia 5 a 9;

- n = 1 a 5, de preferencia n = 2.

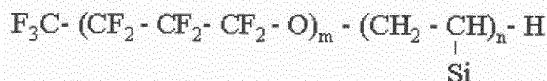
8. Producto según la reivindicación 6 en el que dicho alquilsilano con extremidad perfluorada comprende un grupo del tipo perfluoropolíéter.

9. Producto según la reivindicación 8, en el que dicho alquilsilano es del tipo representado por la fórmula general:



25

o por la fórmula general:



en las que:

- m = 2 a 30

30 - n = 1 a 3, de preferencia n = 1.

10. Producto según la reivindicación 6, en la que la capa de revestimiento hidrófobo comprende o está constituida por la mezcla de un alquilsilano según la reivindicación 7 y de un alquilsilano según la reivindicación 8 o 9

11. Producto según una de las reivindicaciones 6 a 10 en el que el espesor de la capa de revestimiento está comprendido entre 1 y 10 nm, de preferencia entre 1 y 5 nm.

12. Producto según una de las reivindicaciones 6 a 11, que consiste en un acristalamiento monolítico, laminado o múltiple.

13. Aplicación de un producto según una de las reivindicaciones 6 a 12 como acristalamiento de vehículo de transporte o para la construcción.

5 14. Aplicación de un producto según una de las reivindicación 6 á 12 como placa de cocina vitrocerámica o puerta de horno.

10 15. Aplicación de un producto según una de las reivindicaciones 6 á 12, como elemento de mobiliario urbano, particularmente como elemento de marquesinas, como elemento mobiliario, como espejo, estante de despensa, estante para aparatos electrodomésticos tales como frigoríficos, elemento de cabina de ducha, mampara o como pantalla, particularmente pantalla de televisión, pantalla táctil, pantalla de plasma.