

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 895**

51 Int. Cl.:

C03C 17/32 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2009 PCT/US2009/037526**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09117495**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09722474 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2271593**

54 Título: **Vidrio hidrófobo recubierto con quitosano y método de producción**

30 Prioridad:

19.03.2008 US 37777

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

08.01.2018

73 Titular/es:

**AGRATECH INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
170 Kinnelon Road, Suite 38
Kinnelon, NJ 07405, US**

72 Inventor/es:

**BRISTOW, JOSEPH y
DEMARCO, RICHARD, M.**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 648 895 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

Vidrio hidrófobo recubierto con quitosano y método de producción

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método de proporcionar en una superficie de vidrio un recubrimiento hidrófobo que comprende un biopolímero de quitosano tratado de manera adecuada, y al artículo de vidrio recubierto resultante.

Técnica relacionada

10 La conveniencia de proporcionar una superficie hidrófoba a parabrisas ha conducido a la venta de productos, habitualmente basados en silicona que, cuando se aplican a la superficie de un parabrisas un otro vidrio, crean una película hidrófoba que hace que el agua se deslice por el vidrio. Un inconveniente de tales productos es que se desgastan pronto por la intemperie y la acción de los limpiaparabrisas y han de volverse a aplicar a intervalos frecuentes. En condiciones de uso intenso en inclemencias meteorológicas prolongadas, por ejemplo, lluvia, aguanieve y nieve, puede requerirse una nueva aplicación cada de tres a cuatro semanas o incluso a intervalos más cortos. Además, la aplicación de productos de pulverización de silicona puede provocar efectos de "estrella" de las
15 luces durante la conducción nocturna. Se cree que tales efectos de estrella son el resultado de franjas en el recubrimiento aplicado resultantes de una aplicación irregular o un pulido inapropiado o incompleto del recubrimiento aplicado.

20 Existen varios métodos conocidos para tratar una superficie de vidrio para permitir la unión al mismo de diferentes tipos de recubrimientos de superficie. Se describen diversos métodos en el artículo Glass Surfaces: Old, New and Engineered de Carlo G. Pantano (Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigación de Materiales, University Park, PA, 16802), cuya divulgación se incorpora como referencia en el presente documento. Los recubrimientos específicos aplicados a tal vidrio tratado incluyen recubrimientos antirreflectantes y elementos
dicroicos para cámaras; recubrimientos de baja emisividad para ventanas de ahorro energético; recubrimientos para proporcionar resistencia a los arañazos; recubrimientos de cristal líquido para pantallas de visualización, etc.

25 Entre los recubrimientos para superficies de vidrio con autolimpieza se encuentra un recubrimiento hidrófilo de la forma anatasa del dióxido de titanio que se ha tratado con luz ultravioleta. Tales recubrimientos participan de manera activa en reacciones químicas que descomponen material orgánico depositado sobre la superficie de vidrio recubierto y se afirma que las características hidrófilas del recubrimiento provocan que no se acumule agua en forma de gotas sino que más bien forme láminas sobre la superficie, facilitando de ese modo una rápida evaporación del
30 agua con manchado reducido.

La patente estadounidense n.º 7.288.532, expedida el 30 de octubre de 2007 a Gregory F. Payne *et al.*, y titulada "Modified Chitosan Polymers And Enzymatic Methods For The Production Thereof" (Polímeros de quitosano modificados y métodos enzimáticos para la producción de los mismos), da a conocer que pueden emplearse reacciones enzimáticas para modificar el quitosano con el fin de hacer que sea hidrófobo.

35 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "duradero" tal como se aplica para describir el recubrimiento hidrófobo aplicado a la superficie de un artículo según la presente invención, significa un recubrimiento que puede durar toda la vida útil del artículo, es decir, un recubrimiento que es "sustancialmente permanente", o un recubrimiento que no se desgasta en el uso normal a lo largo de un periodo de años, por ejemplo, al menos un año de uso normal del artículo, tal como el uso normal de parabrisas u otros artículos de vidrio. Para
40 tales artículos de vidrio, el recubrimiento habitualmente es "sustancialmente permanente".

Sumario de la invención

45 Generalmente, la presente invención comprende las etapas de unir quitosano a una superficie de vidrio, especialmente no hidrófoba, por ejemplo, superficies de vidrio hidrófilas, y tratar el quitosano normalmente hidrófilo para hacer que sea hidrófobo para proporcionar un recubrimiento hidrófobo duradero sobre la superficie de vidrio. Estas etapas se llevan a cabo preferiblemente en el orden establecido. La superficie de vidrio también se trata preferiblemente para potenciar la capacidad de unión del quitosano a la misma. Opcionalmente, el propio quitosano puede tratarse para potenciar su capacidad de unión antes de su aplicación a la superficie de vidrio, aunque esto no es necesario habitualmente. En un aspecto preferido de la invención, la superficie de vidrio se trata en primer lugar para potenciar la capacidad de unión de quitosano a la misma y, después de la adhesión del recubrimiento de
50 quitosano a la superficie de vidrio, el quitosano se trata para hacer que sea hidrófobo.

Más específicamente, según la presente invención, se proporciona un método de aplicación de un recubrimiento hidrófobo sobre una superficie de vidrio, comprendiendo el método las siguientes etapas. Un recubrimiento de quitosano se aplica a la superficie de vidrio, y el recubrimiento de quitosano se trata para hacer que sea hidrófobo.

55 En otro aspecto de la presente invención, el quitosano está en forma hidrófila cuando se aplica a la superficie de vidrio para unir a la superficie un recubrimiento hidrófilo de quitosano antes de tratar el recubrimiento hidrófilo de

quitosano para hacer que esté en forma hidrófoba.

Otro aspecto relacionado de la presente invención prevé tratar la superficie de vidrio antes de la aplicación del quitosano a la superficie para potenciar de ese modo la unión del quitosano a la superficie de vidrio.

5 Aún otro aspecto de la presente invención comprende un método de aplicación de un recubrimiento hidrófobo duradero sobre una superficie de vidrio. El método comprende las siguientes etapas. La superficie de vidrio se trata para potenciar la capacidad del quitosano para unirse a la superficie de vidrio tratada en comparación con la capacidad de quitosano para unirse a una superficie de vidrio por lo demás idéntica que no se ha tratado de manera idéntica. Se aplica quitosano hidrófilo a la superficie de vidrio tratada para unir a la misma un recubrimiento hidrófilo de quitosano. El recubrimiento hidrófilo de quitosano se trata entonces con uno o más reactivos adecuados para hacer que el recubrimiento hidrófilo sea hidrófobo.

10 Las siguientes características, solas o en cualquier combinación de dos o más proporcionan aspectos adicionales de la presente invención: se aplica el quitosano hidrófilo a la superficie de vidrio a partir de una disolución acuosa que contiene el quitosano hidrófilo; el recubrimiento hidrófilo de quitosano se hace reaccionar con hexiloxifenol con el fin de hacer que el recubrimiento sea hidrófobo; el tratamiento de la superficie de vidrio comprende el ataque químico de la superficie con hidróxido de sodio y luego la aplicación a la superficie de aminopropiltriethoxisilano (APES) y glutaraldehído; el tratamiento de la superficie de vidrio se lleva a cabo mediante inmersión dentro de la disolución de hidróxido de sodio, lavado con agua, inmersión en una disolución en tolueno que contiene APES, lavado con tolueno que no contiene APES, lavado con diclorometano y acetona, secado, inmersión en una disolución acuosa de glutaraldehído, lavado con metanol y secado; antes del tratamiento de la superficie de vidrio aplicando a la misma el recubrimiento de quitosano, el tratamiento del quitosano para potenciar la capacidad del quitosano para unirse a la superficie de vidrio en comparación con la capacidad de quitosano que no se trata de manera idéntica para unirse a una superficie de vidrio idéntica; y la superficie de vidrio que va a tratarse es una superficie no hidrófoba.

Un aspecto de artículo de la presente invención comprende un artículo de vidrio que tiene al menos una superficie hidrófoba formada sobre el mismo mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente.

25 **Descripción detallada de la invención y realizaciones específicas de la misma**

La presente invención permite la aplicación a superficies de un artículo de vidrio, por ejemplo a parabrisas, ventanas u otras superficies de vidrio, de una superficie hidrófoba duradera, una que no se desgastará fácilmente en el uso normal como lo haría, por ejemplo, una superficie recubierta con silicona. La superficie hidrófoba de la presente invención se obtiene mediante el uso de un recubrimiento de quitosano que se une químicamente al vidrio y se trata para que sea hidrófobo. Esto elimina la necesidad de una aplicación frecuente o cualquier nueva aplicación de un recubrimiento hidrófobo, como es el caso con productos conocidos de la técnica anterior, tales como recubrimientos de silicona, y proporciona otros beneficios que sólo pueden lograrse mediante un recubrimiento hidrófobo, aplicado en fábrica, duradero. Además, el quitosano tratado se deriva de la quitina que se encuentra en materiales orgánicos naturales tales como los caparazones de organismos marinos, especialmente crustáceos, determinados hongos, algas, levaduras e insectos. La quitina está inmediatamente disponible en cantidades importantes. De hecho, la quitina es el segundo biopolímero más abundante, sólo superado por la celulosa. Los caparazones de gambas, un producto de desecho del procesamiento de gambas, son una fuente de quitina que proporciona la materia prima para la fabricación de quitosano.

40 El quitosano contiene un grupo amina en cada una de sus unidades monoméricas y su tratamiento para hacer que sea hidrófobo implica reacciones con los grupos amina en la cadena polimérica de quitosano. Cualquier tratamiento opcional del quitosano para potenciar su capacidad de unión a una superficie de vidrio también implicaría los grupos amina.

45 El recubrimiento de quitosano se aplica a la superficie de vidrio uniendo en primer lugar el polímero de quitosano, por ejemplo, a un parabrisas u otras superficie de vidrio, que se han tratado para hacer que la superficie de vidrio sea reactiva con quitosano para unir de manera segura un recubrimiento de quitosano a la superficie de vidrio. Después de eso, el quitosano puede tratarse a través de medios químicos y/o enzimáticos para una mejor unión a la superficie de vidrio. Después de haberse unido el quitosano a la superficie de vidrio, el quitosano normalmente hidrófilo se trata química y/o enzimáticamente para que sea hidrófobo. Una vez que se trata el quitosano para que sea hidrófobo, el parabrisas u otra superficie de vidrio tiene ahora una superficie hidrófoba duradera y repelerá el agua, haciendo que sea más fácil ver a través del parabrisas u otro vidrio incluso bajo los mayores chaparrones, y ayudando a mantener limpios el parabrisas u otras superficies de vidrio. Específicamente, el recubrimiento hidrófobo reduce la necesidad de usar los limpiaparabrisas, impide o al menos reduce en gran medida la acumulación de agua en el parabrisas y reduce la formación de franjas de agua y el manchado. La reducción de la formación de franjas de agua y el manchado mediante el recubrimiento hidrófobo permitirá aumentar los intervalos entre lavados sin afectar de manera adversa a la limpieza de ventanas y otros artículos de vidrio.

55 Aunque puede emplearse cualquier procedimiento adecuado para producir quitosano a partir de quitina, un procedimiento útil comprende fabricar quitosano a partir de materiales orgánicos que contienen quitina que se producen de manera natural. Se da a conocer un procedimiento útil de fabricación de quitosano en la solicitud de

patente estadounidense con n.º de serie 12/406.476, presentada el 18 de marzo de 2009 y que reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional con n.º de serie 61/037.742, presentada el 19 de marzo de 2008, titulándose ambas solicitudes "Chitosan Manufacturing Process" (Procedimiento de fabricación de quitosano).

5 Existen al menos dos motivos para atrasar la conversión en la forma hidrófoba hasta después de unirse el quitosano a la superficie de vidrio. Un motivo es que tanto la reacción para unir quitosano a vidrio como la reacción para hacer que el quitosano sea hidrófobo utilizan los grupos amina que aparecen en cada unidad molecular en la cadena de quitosano. Haciendo que el quitosano sea hidrófobo antes de unirlo a la superficie de vidrio, existe el riesgo de utilizar demasiados grupos amina en la conversión en la forma hidrófoba y que no queden suficientes para unir de manera segura el quitosano hidrófobo a la superficie de vidrio. Aunque parezca que es factible producir quitosano que podría hacerse reaccionar para producir el nivel de hidrofobicidad que se requiere para los fines de esta invención al tiempo que se conserva todavía una cantidad suficiente de grupos amina para usarlos en el proceso de unión al vidrio, es más fácil unir el quitosano en primer lugar a la superficie de vidrio y luego hacer reaccionar enzimáticamente o de otro modo los grupos amina restantes. El segundo motivo y quizás más importante es que las reacciones con los grupos amina de quitosano se llevan a cabo generalmente mientras está disuelto el quitosano en una disolución acuosa. Si el quitosano se convierte en primer lugar en una forma hidrófoba, no se disolverá en una disolución acuosa y eso puede hacer que sea muy difícil o incluso imposible unir el quitosano a la superficie de vidrio. Por tanto, se prefiere unir en primer lugar un recubrimiento de quitosano hidrófilo sobre la superficie del vidrio, y luego convertir ese recubrimiento en la forma hidrófoba.

20 Generalmente, se cree que no se requieren cambios en los grupos amina en el quitosano para unir el quitosano a una superficie de vidrio tratada. La aplicación de agentes de unión conocidos a la superficie del vidrio a la que va a aplicarse el quitosano unirá de manera duradera, algunas veces de manera sustancialmente permanente, la película o capa de quitosano a la superficie de vidrio. Por ejemplo, tal como se da a conocer en el artículo mencionado anteriormente *Glass Surfaces: Old, New and Engineered* de Carlo G. Pantano, a menudo se impriman superficies de vidrio con agentes de acoplamiento de silano para potenciar la adhesión de un recubrimiento al vidrio. Los agentes de acoplamiento de silano son especies moleculares que se unen a enlaces no saturados en la superficie de vidrio y reaccionan con grupos funcionales en el material para unirse a través de los grupos silano a la superficie de vidrio. En el caso del quitosano, esos grupos funcionales son los grupos amina del polímero de quitosano. Puede utilizarse cualquier medio adecuado de unión de manera segura y duradera de la película o capa de quitosano a la superficie de vidrio.

30 Con respecto al tratamiento de la película o capa de quitosano aplicada, es decir, unida, para hacer que sea hidrófoba, esto requiere la unión de un resto químico a los sitios de los grupos amina, o a los propios grupos amina, en el polímero de quitosano. Se muestra un ejemplo de esta técnica en un artículo de Tianhong Chen *et al.* titulado *Enzymatic Grafting of Hexyloxyphenol onto Chitosan to Alter Surface and Rheological Properties* (Injerto enzimático de hexiloxifenol sobre quitosano para alternar las propiedades reológicas y de superficie), *Biotechnology and Bio-engineering*, volumen 70, n.º 5, 5 de diciembre de 2000, publicado por John Wiley and Sons, Inc. Tal como se da a conocer en ese artículo, se usa un método enzimático para injertar hexiloxifenol sobre el polímero de quitosano. Se empleó la enzima tirosinasa para convertir el fenol unido en una o-quinona reactiva, que luego experimenta una reacción no enzimática posterior con el quitosano. El artículo informa que basándose en mediciones del ángulo de contacto, tal modificación heterogénea de una película de quitosano produjo una superficie hidrófoba.

40 Aunque un uso contemplado principal de las superficies de vidrio con recubrimiento hidrófobo que pueden obtenerse mediante las prácticas de la presente invención es tratar vidrio tal como parabrisas de automóviles y otros vidrios de automóviles, la presente invención también puede aplicarse a otros objetos de vidrio tales como parabrisas y ventanas de aeronaves y embarcaciones, vidrio de ventanas en hogares, edificios comerciales y fábricas, y otras superficies de vidrio en las que se desee una superficie hidrófoba duradera.

45 Ejemplo 1

Se limpia un panel de vidrio plano con detergente y agua para retirar cualquier impureza de superficie, luego se aclara con agua desionizada. Luego se sumerge el panel de vidrio en una disolución de NaOH 4 M que se agita para facilitar el movimiento de la disolución a lo largo de la superficie del panel de vidrio. Se calienta la disolución es hasta 100°C a lo largo de un periodo de 15 minutos. Se permite que se empape el panel de vidrio con la en disolución de NaOH 4 M calentada durante unos 15 minutos más antes de retirarse y aclararse con agua desionizada hasta que se registró un pH neutro en el agua de lavado. Entonces se seca el panel de vidrio. La realización de esta etapa aumenta el número de grupos silanol (Si—OH) para permitir un acoplamiento adecuado del quitosano al vidrio, aumentando de ese modo la cobertura del recubrimiento sobre la superficie de vidrio.

55 Se sumerge el panel de vidrio en tolueno anhidro en una atmósfera de nitrógeno. Se añade aminopropiltriectoxisilano (APES) al tolueno y se agita la disolución a 80°C durante la noche en la atmósfera de nitrógeno. Se retira el panel de vidrio y se lava con tolueno, diclorometano y acetona, luego se seca al aire. Entonces se sumerge el panel de vidrio en una disolución acuosa de glutaraldehído al 25% que se agita a temperatura ambiente durante una hora. Se retira el panel de vidrio, se lava con metanol y se seca. Esta etapa crea la unión sobre la superficie de vidrio para unir el quitosano a la superficie.

ES 2 648 895 T3

Se añade NaBH_4 a una disolución al 8% (p/p) de quitosano en ácido acético acuoso al 4% y se agita. Se sumerge el panel de vidrio en la disolución de quitosano y se permite que se empape durante una hora a temperatura ambiente. Se retira el panel de vidrio, se lava con agua desionizada y se seca. Esta etapa une el quitosano a la superficie de vidrio.

- 5 Se añade el panel de vidrio recubierto con quitosano a una mezcla al 50% v/v de metanol y tampón fosfato con hexiloxifenol 6 mM. Se añade la enzima tirosinasa a la disolución para catalizar la reacción entre el quitosano unido y el hexiloxifenol. Se agita suavemente la disolución durante 24 horas. Se retira el panel de vidrio de la disolución, se lava con metanol y luego agua desionizada, y se seca. Esta etapa cambia el quitosano de ser hidrófilo a hidrófobo. Se toman mediciones del ángulo de contacto para calibrar la extensión en la que el recubrimiento de quitosano unido es hidrófobo.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar un recubrimiento hidrófobo sobre una superficie de vidrio, comprendiendo el método:
unir un recubrimiento de quitosano a la superficie de vidrio; y
5 hacer reaccionar el recubrimiento de quitosano para hacerlo hidrófobo.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el quitosano está en forma hidrófila cuando se aplica a la superficie para proporcionar sobre la superficie un recubrimiento de quitosano hidrófilo unido antes de hacer reaccionar el recubrimiento hidrófilo de quitosano para dar la forma hidrófoba.
3. Método según la reivindicación 1, que comprende además tratar la superficie antes de la aplicación del
10 quitosano a la superficie y potenciar de ese modo la unión del quitosano a la superficie en comparación con la unión obtenida con una superficie por lo demás idéntica que no se ha tratado de manera idéntica.
4. Método según la reivindicación 3, comprendiendo el método:
tratar la superficie de vidrio para potenciar la capacidad del quitosano para unirse a la superficie de vidrio
15 tratada en comparación con la capacidad del quitosano para unirse a una superficie de vidrio por lo demás idéntica que no se ha tratado de manera idéntica;
aplicar quitosano hidrófilo a la superficie de vidrio tratada para unir a la misma un recubrimiento hidrófilo de quitosano;
hacer reaccionar el recubrimiento de quitosano con uno o más reactivos adecuados para hacer que el recubrimiento hidrófilo sea hidrófobo.
- 20 5. Método según la reivindicación 4, en el que se aplica el quitosano hidrófilo a la superficie de vidrio a partir de una disolución acuosa del quitosano hidrófilo.
6. Método según la reivindicación 5, en el que el recubrimiento hidrófilo de quitosano se trata con hexiloxifenol con el fin de hacer que el recubrimiento sea hidrófobo.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 ó 5, en el que el tratamiento de la superficie de
25 vidrio comprende aplicar a la superficie aminopropiltriétoxissilano (APES) y glutaraldehído.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 ó 5, en el que el tratamiento de la superficie de
30 vidrio comprende llevar a cabo las siguientes etapas sobre la superficie de vidrio: inmersión dentro de una disolución de hidróxido de sodio, lavado con agua, inmersión en una disolución de tolueno que contiene aminopropiltriétoxissilano (APES), lavado con tolueno que no contiene APES, lavado con diclorometano y acetona, secado, inmersión en una disolución acuosa de glutaraldehído, lavado con metanol y secado.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que antes de tratar la superficie
35 de vidrio aplicando a la misma el recubrimiento de quitosano, tratando el quitosano para potenciar la capacidad del quitosano para unirse a la superficie de vidrio en comparación con la capacidad de un vidrio idéntico que no se ha tratado de manera idéntica para unirse a una superficie de vidrio idéntica.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que la superficie que va a
tratarse es una superficie no hidrófoba.
11. Artículo que tiene al menos una superficie de vidrio hidrófoba formada sobre el mismo mediante el método
según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.
- 40 12. Artículo según la reivindicación 11, seleccionado del grupo que consiste en parabrisas de automóviles, vidrio de automóviles, parabrisas y ventanas de aeronaves, parabrisas y ventanas de embarcaciones, y vidrio de ventanas para hogares, edificios comerciales y fábricas.