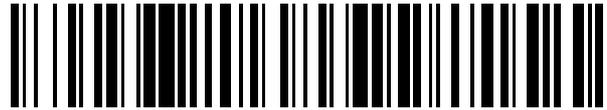


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 370**

21 Número de solicitud: 201631638

51 Int. Cl.:

B23B 5/16 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:
21.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:
21.06.2018

71 Solicitantes:
BSH ELECTRODOMÉSTICOS ESPAÑA, S.A.
(50.0%)
Avda.de la Industria, 49
50016 Zaragoza ES y
BSH HAUSGERÄTE GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:
ALAMAN AGUILAR, Jorge;
ALICANTE SANTIAGO, Raquel;
ARTAL LAHOZ, Maria Carmen;
GIMENO ASIN, Carlos y
SANCHEZ SOMOLINOS, Carlos

74 Agente/Representante:
PALACIOS SUREDA, Fernando

54 Título: **Método para recubrir un elemento base para un componente de aparato doméstico, y componente de aparato doméstico**

57 Resumen:
La invención hace referencia a un método para recubrir un elemento base (1) para un componente de aparato doméstico. El método comprende al menos los pasos de depositar al menos una capa (2) con contenido en dióxido de silicio sobre al menos una superficie del elemento base (1) mediante deposición química en fase gaseosa por combustión, y recubrir al menos una parte de la capa (2) de dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano. Asimismo, la invención hace referencia a un componente de aparato doméstico que comprende un elemento base (1) recubierto y a un aparato doméstico que comprende al menos un componente de aparato doméstico.

Fig. 2



ES 2 673 370 A1

DESCRIPCION

MÉTODO PARA RECUBRIR UN ELEMENTO BASE PARA UN COMPONENTE DE APARATO DOMÉSTICO, Y COMPONENTE DE APARATO DOMÉSTICO

5 La invención hace referencia a un método para recubrir un elemento base para un componente de aparato doméstico. Asimismo, la invención hace referencia a un componente de aparato doméstico que comprende un elemento base recubierto y a un aparato doméstico que comprende dicho componente de aparato doméstico.

10 Las superficies hidrófobas son una cuestión que está adquiriendo cada vez más importancia en los aparatos domésticos y son necesarias en muchas aplicaciones. Las propiedades de una superficie hidrófoba son particularmente útiles si el agua u otras sustancias hidrófilas han de mantenerse lejos de ciertas áreas superficiales. Entre los ejemplos se comprenden las superficies que repelen el agua de las encimeras de cocción, las superficies fáciles de limpiar, las propiedades antihuellas dactilares, y la evitación de la presencia de agua en las
15 áreas conductoras o capacitivas.

No obstante, los recubrimientos conocidos actualmente muestran grados de hidrofobicidad bastante bajos o requieren materiales y métodos de recubrimiento complejos y caros para conseguir ángulos de contacto suficientemente grandes.

20 La presente invención resuelve el problema técnico de proporcionar un método para recubrir un elemento base para un componente de aparato doméstico con un recubrimiento hidrófobo económico. Otro problema técnico que resuelve la invención consiste en proporcionar un componente de aparato doméstico que comprenda un elemento base con un recubrimiento hidrófobo económico. Asimismo, la presente invención también resuelve el problema técnico de proporcionar un aparato doméstico que comprenda al menos un
25 componente de aparato doméstico con un recubrimiento hidrófobo económico.

Estos problemas se resuelven mediante un método para recubrir un elemento base para un componente de aparato doméstico, un componente de aparato doméstico, y un aparato doméstico según las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes respectivas se especifican desarrollos ventajosos de la invención, donde los desarrollos
30 ventajosos del primer aspecto de la invención han de ser considerados desarrollos ventajosos de todos los demás aspectos de la invención, y viceversa.

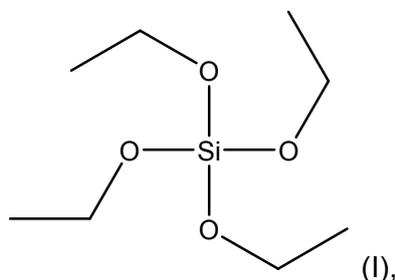
El primer aspecto de la invención hace referencia a un método para recubrir un elemento base para un componente de aparato doméstico, el cual comprende al menos los pasos de depositar al menos una capa con contenido en dióxido de silicio sobre al menos una superficie del elemento base mediante deposición química en fase gaseosa por combustión, y recubrir al menos una parte de la capa de dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano. El método según la invención hace posible la producción de superficies hidrófobas o incluso superhidrófobas a través de la combinación de una o más capas con contenido en dióxido de silicio, que sean depositadas sobre al menos una superficie del elemento base por deposición química en fase gaseosa por combustión, y el recubrimiento posterior de la(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano como agente de recubrimiento. La deposición por deposición química en fase gaseosa por combustión comprende la deposición pirolítica mediante llama de dióxido de silicio (normalmente amorfo) sobre el material base para crear un tipo de recubrimiento de silicato. A la superficie que ha de ser tratada le es suministrada una llama de gas que es dopada con un material con contenido en silicio, el llamado pirosil. El pirosil arde en la llama y se deposita como nanopartículas de sílice sobre la superficie en un recubrimiento firmemente adherente. Gracias a la breve interacción llama-substrato, la temperatura superficial del material permanece baja. Así, el primer paso de la deposición es apropiado no sólo para materiales base hechos de vidrio, cerámica, o metal, sino también para materiales base hechos de plástico, madera, u otros materiales, de modo que cualquier tipo de componente de aparato doméstico puede ser provisto de un recubrimiento hidrófobo. Las capas de sílice recién depositadas son altamente reactivas y, por tanto, sirven de capas que promueven la adhesión para el siguiente recubrimiento con fluorosilano. La adhesión se puede mejorar en mayor medida mediante la aplicación de promotores de la adhesión adicionales basados en silano. Como alternativa, puede preverse que la capa esté compuesta por óxido de silicio. Asimismo, la presente invención se basa en la idea consistente en que la deposición de dicha(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio aumente significativamente la hidrofobicidad, la efectividad, y la controlabilidad del siguiente paso de recubrimiento con uno o más fluorosilanos. Puede preverse que la capa resultante esté compuesta por dicho uno o más fluorosilanos. De manera alternativa, la capa resultante puede comprender o estar compuesta por productos de reacción del/de los fluorosilano(s) y/o contener uno o más de otros componentes. Esto hace posible la fabricación rápida y sencilla de recubrimientos con un grado más elevado de hidrofobicidad que los recubrimientos convencionales. Asimismo, los materiales base necesarios, es decir, el material precursor con contenido en silicio y el fluorosilano, están disponibles comercialmente, por lo que no se requieren materiales caros de alto rendimiento para

conseguir las propiedades de una superficie hidrófoba o incluso superhidrófoba con ángulos de contacto con el agua de al menos 150° o más. Ambos pasos, es decir, el paso de la deposición y el del recubrimiento, pueden llevarse a cabo por lo general de manera independiente entre sí una vez o múltiples veces para ajustar las propiedades respectivas de la capa.

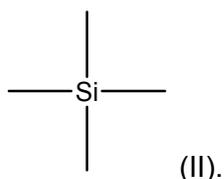
En un desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el elemento base sea limpiado y/o pretratado al menos en partes antes de depositarse la capa con contenido en dióxido de silicio. Esto mejora la adherencia de la(s) capa(s) de óxido de silicio depositada(s).

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el elemento base sea limpiado mediante la aplicación de un agente de limpieza y/o mediante limpieza por ultrasonidos y/o que el elemento base sea pretratado por secado y/o tratamiento con ozono. A modo de ejemplo, el material base puede ser limpiado con agua y un detergente o con un alcohol tal como el etanol o el isopropanol. De manera alternativa o adicional, el material base puede ser sumergido en agua y tratado con ultrasonidos durante hasta varios minutos, por ejemplo, 10 minutos. Esto puede ser repetido varias veces con pasos de enjuague intermedios opcionales. De manera alternativa o adicional, el material base puede ser secado por calentamiento y/o mediante la aplicación de aire comprimido. También de manera alternativa o adicional, un tratamiento con ozono elimina los residuos de la superficie y mejora la adherencia de la(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio, particularmente en el caso de superficies de vidrio y otras superficies con grupos OH libres.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que se use un precursor organosilano, en particular, el tetraetoxisilano y/o el tetrametilsilano, para depositar la capa con contenido en dióxido de silicio. El tetraetoxisilano tiene la fórmula química (I)



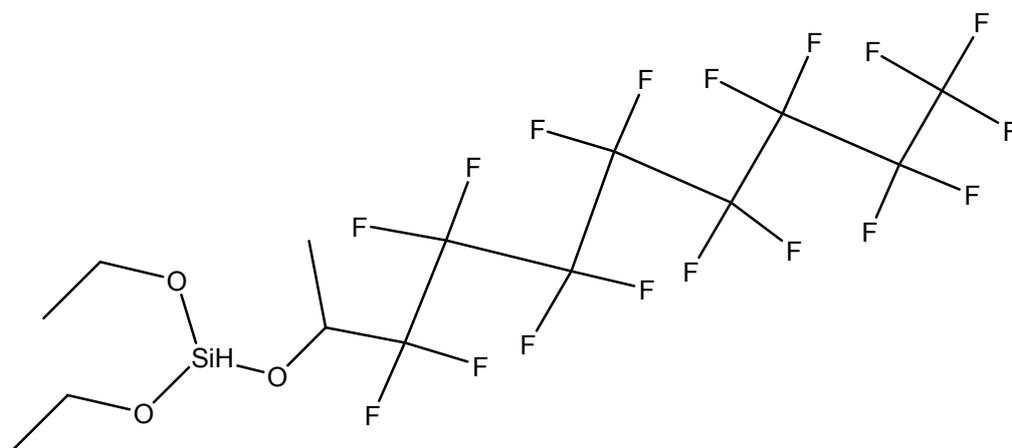
mientras que el tetrametilsilano tiene la fórmula química (II)



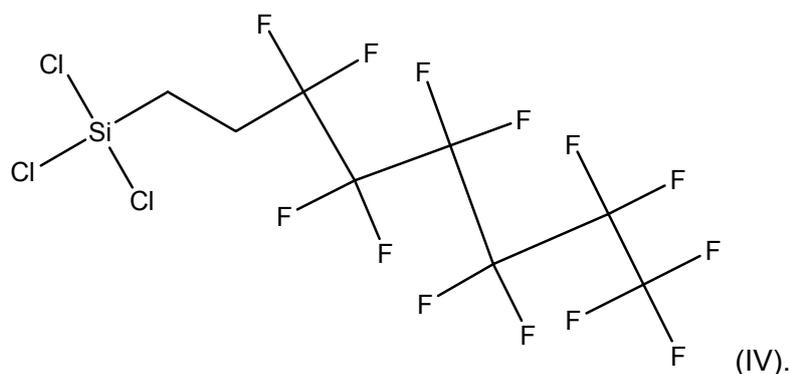
Durante el paso de la deposición química en fase gaseosa por combustión, los grupos orgánicos del precursor organosilano se descomponen en la llama, lo cual conduce a la formación de silanol R-Si(OH)₃. A continuación, como consecuencia de las reacciones de condensación, se crea la capa de siloxano (SiO₂) y ésta se adhiere a la superficie del material base. Esta capa es altamente hidrófila y tiene una estructura nanoporosa.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que al menos dos capas de dióxido de silicio sean depositadas sobre el elemento base. Esto significa que 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más capas pueden ser depositadas sobre el material base para conseguir propiedades superficiales deseadas. De manera alternativa o adicional, se prevé que el dióxido de silicio depositado tenga un tamaño de las partículas agrupadas de entre 25 nm y 300 nm, por ejemplo, 50 nm, 55 nm, 60 nm, 65 nm, 70 nm, 75 nm, 80 nm, 85 nm, 90 nm, 95 nm, 100 nm, 105 nm, 110 nm, 115 nm, 120 nm, 125 nm, 130 nm, 135 nm, 140 nm, 145 nm, 150 nm, 155 nm, 160 nm, 165 nm, 170 nm, 175 nm, 180 nm, 185 nm, 190 nm, 195 nm, 200 nm, 205 nm, 210 nm, 215 nm, 220 nm, 225 nm, 230 nm, 235 nm, 240 nm, 245 nm, 250 nm, 255 nm, 260 nm, 265 nm, 270 nm, 275 nm, 280 nm, 285 nm, 290 nm, 295 nm o 300 nm, y/o un valor cuadrático medio de la rugosidad de entre 40 nm y 100 nm, por ejemplo, 40 nm, 45 nm, 50 nm, 55 nm, 60 nm, 65 nm, 70 nm, 75 nm, 80 nm, 85 nm, 90 nm, 95 nm, 100 nm, así como los valores intermedios respectivos. Esto hace posible el ajuste preciso de las propiedades hidrófobas y el ángulo de contacto con el agua y el ángulo de deslizamiento del agua resultantes (ángulo de inclinación) del material base recubierto. Para la mayor parte de las aplicaciones, los tamaños de las partículas agrupadas de entre 100 nm y 200 nm y un valor cuadrático medio de la rugosidad (R_q, R_{RMS}) de entre aproximadamente 50 nm y 80 nm aseguran un efecto superhidrófobo con ángulos de contacto con el agua de hasta 160° y más y ángulos de deslizamiento de 5° o menos.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que se use 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano y/o tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano como el fluorosilano mencionado. El 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano (PFOTESi) tiene la fórmula química (III)



mientras que el tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano (PFOTCSi) tiene la fórmula química (IV)



- 5 Ambas sustancias muestran excelentes propiedades hidrófobas en combinación con la o las capas que contienen dióxido de silicio gracias a su energía superficial extremadamente baja y a la reacción rápida y sencilla de sus grupos silanos con grupos hidroxilos de la(s) capa(s) que contienen dióxido de silicio.

10 En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el elemento base sea recubierto con al menos una capa de fluorosilano mediante la inmersión de al menos una parte del elemento base una o múltiples veces durante un tiempo predeterminado en un agente de recubrimiento que comprende dicho fluorosilano. El paso del llamado recubrimiento por inmersión hace posible un recubrimiento rápido y sencillo de grandes materiales base y de materiales base con geometrías complejas. Naturalmente, este paso puede ser repetido una

15 vez o múltiples veces con el mismo o diferentes agentes de recubrimiento, permitiendo que una serie de finas capas se acumule hasta formar un sistema de capas final relativamente grueso.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que la concentración del fluorosilano en el agente de recubrimiento sea de entre el 0,5% en volumen y el 50% en volumen, por ejemplo, el 0,5% en volumen, el 0,6% en volumen, el 0,7% en volumen, el 0,8% en volumen, el 0,9% en volumen, el 1,0% en volumen, el 2% en volumen, el 3% en volumen, el 4% en volumen, el 5% en volumen, el 6% en volumen, el 7% en volumen, el 8% en volumen, el 9% en volumen, el 10% en volumen, el 11% en volumen, el 12% en volumen, el 13% en volumen, el 14% en volumen, el 15% en volumen, el 16% en volumen, el 17% en volumen, el 18% en volumen, el 19% en volumen, el 20% en volumen, el 21% en volumen, el 22% en volumen, el 23% en volumen, el 24% en volumen, el 25% en volumen, el 26% en volumen, el 27% en volumen, el 28% en volumen, el 29% en volumen, el 30% en volumen, el 31% en volumen, el 32% en volumen, el 33% en volumen, el 34% en volumen, el 35% en volumen, el 36% en volumen, el 37% en volumen, el 38% en volumen, el 39% en volumen, el 40% en volumen, el 41% en volumen, el 42% en volumen, el 43% en volumen, el 44% en volumen, el 45% en volumen, el 46% en volumen, el 47% en volumen, el 48% en volumen, el 49% en volumen, o el 50% en volumen. Esto hace posible el ajuste preciso del paso de recubrimiento y las propiedades de capa resultantes. De manera adicional o alternativa, se prevé que el agente de recubrimiento contenga un disolvente, en particular, un disolvente fluorado, para diluir el fluorosilano como sea necesario. El disolvente puede ser o comprender, por ejemplo, metoxiperfluorobutano (HFE-7100). De manera adicional o alternativa, se prevé que el tiempo predeterminado sea de entre 10 segundos y 120 minutos, por ejemplo, 10 s, 15 s, 20 s, 25 s, 30 s, 35 s, 40 s, 45 s, 50 s, 55 s, 60 s, 2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 12 min, 14 min, 16 min, 18 min, 20 min, 22 min, 24 min, 26 min, 28 min, 30 min, 32 min, 34 min, 36 min, 38 min, 40 min, 42 min, 44 min, 46 min, 48 min, 50 min, 52 min, 54 min, 56 min, 58 min, 60 min, 62 min, 64 min, 66 min, 68 min, 70 min, 72 min, 74 min, 76 min, 78 min, 80 min, 82 min, 84 min, 86 min, 88 min, 90 min, 92 min, 94 min, 96 min, 98 min, 100 min, 102 min, 104 min, 106 min, 108 min, 110 min, 112 min, 114 min, 116 min, 118 min o 120 min. Esto hace posible también el ajuste preciso del paso de recubrimiento y las propiedades de capa resultantes.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el elemento base sea recubierto por deposición química en fase gaseosa usándose dicho fluorosilano. Así, el elemento base, que ya ha sido provisto de la(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio depositada(s), es expuesto a uno o más fluorosilanos volátiles, los cuales reaccionan y/o se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir la capa superior hidrófoba. El fluorosilano puede ser, por ejemplo, hidrolizado, lo cual provoca la formación de silanoles que además son condensados, creándose así puentes de hidrógeno con las moléculas de sus mismas

especies y/o con grupos OH de la capa con contenido en dióxido de silicio. De este modo, el/los fluorosilano(s) se descompone(n) y se enlaza(n) de manera covalente a la capa base con contenido en dióxido de silicio, previéndose así el material base de características superficiales hidrófobas duraderas.

- 5 En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el fluorosilano sea expuesto a agua, en particular, a aire húmedo. Esto promueve la hidrolización del fluorosilano y, por tanto, las reacciones de condensación con la capa con contenido en dióxido de silicio.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el elemento base sea tratado posteriormente tras el paso de recubrimiento. Esto hace posible la eliminación de agua,
10 disolventes, o compuestos sin reaccionar y/o el curado de los compuestos sin reaccionar en las capas.

En otro desarrollo ventajoso de la invención, se prevé que el tratamiento posterior comprenda el tratamiento térmico del elemento base recubierto a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado y/o la limpieza del elemento base
15 recubierto. El material base puede ser calentado, por ejemplo, durante hasta 10 minutos a temperaturas de entre 100° C y 120° C (110° C) con el fin de evaporar el agua y de promover la condensación de los grupos silanoles sin reaccionar. El tratamiento posterior puede comprender también la limpieza del elemento base recubierto, por ejemplo, con acetona, para eliminar los silanos u otras impurezas.

20 El segundo aspecto de la invención hace referencia a un componente de aparato doméstico que comprende un elemento base, donde al menos una superficie del elemento base está recubierta al menos parcialmente con al menos una capa con contenido en dióxido de silicio depositada mediante deposición química en fase gaseosa por combustión y al menos una
25 capa que está producida mediante el recubrimiento de al menos una parte de la capa de dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano. Por lo tanto, el componente de aparato doméstico según la invención comprende una o más superficies hidrófobas o incluso superhidrófobas a través de la combinación de una o más capas con contenido en dióxido de silicio, que están depositadas sobre al menos una superficie del elemento base por
30 deposición química en fase gaseosa por combustión, y el recubrimiento posterior de la(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano como agente de recubrimiento. La deposición por deposición química en fase gaseosa por combustión comprende la deposición pirolítica mediante llama de dióxido de silicio (normalmente amorfo) sobre el material base para crear un tipo de recubrimiento de silicato. A la superficie que ha de ser tratada le es suministrada una llama de gas que es dopada con un material

con contenido en silicio, el llamado pirosil. El pirosil arde en la llama y se deposita como nanopartículas de sílice sobre la superficie en un recubrimiento firmemente adherente. Gracias a la breve interacción llama-substrato, la temperatura superficial del material permanece baja. Así, cualquier tipo de material base, por ejemplo, materiales base hechos de vidrio, cerámica, o metal, pero también materiales base hechos de plástico, madera, u otros materiales, pueden ser provistos de un recubrimiento hidrófobo. Las capas de sílice recién depositadas son altamente reactivas y, por tanto, sirven de capas que promueven la adhesión para el siguiente recubrimiento con fluorosilano. La adhesión se puede mejorar en mayor medida mediante la aplicación de promotores de la adhesión adicionales basados en silano. Como alternativa, puede preverse que la capa esté compuesta por óxido de silicio. Asimismo, la presente invención se basa en la idea consistente en que la deposición de dicha(s) capa(s) con contenido en dióxido de silicio aumente significativamente la hidrofobicidad, la efectividad, y la controlabilidad del siguiente paso de recubrimiento con uno o más fluorosilanos. Puede preverse que la(s) capa(s) resultante(s) esté(n) compuesta(s) por dicho uno o más fluorosilanos. De manera alternativa, la(s) capa(s) resultante(s) puede(n) comprender o estar compuesta(s) por productos de reacción del/de los fluorosilano(s) y/o contener uno o más de otros componentes. Esto hace posible la fabricación rápida y sencilla de recubrimientos con un grado más elevado de hidrofobicidad que los recubrimientos convencionales. Asimismo, los materiales base necesarios, es decir, el material precursor con contenido en silicio y el fluorosilano, están disponibles comercialmente, por lo que no se requieren materiales caros de alto rendimiento para conseguir las propiedades de una superficie hidrófoba o incluso superhidrófoba con ángulos de contacto con el agua de al menos 150° o más. El material base puede comprender por lo general una o más capas con contenido en dióxido de silicio y una o más capas hechas de fluorosilano(s) para ajustar las propiedades respectivas de la capa.

En otra forma de realización ventajosa de la invención, se prevé que la superficie recubierta del elemento base sea superhidrófoba. Según la presente invención, el término “hidrófobo” hace referencia a recubrimientos con ángulos de contacto con el agua de entre 90° y 149°, mientras que el término “superhidrófobo” hace referencia a recubrimientos con ángulos de contacto con el agua de más de 149° y, preferiblemente, de 160° o más, por ejemplo, 150 °, 151 °, 152 °, 153 °, 154 °, 155 °, 156 °, 157 °, 158 °, 159 °, 160 °, 161 °, 162 °, 163 °, 164 °, 165 °, 166 °, 167 °, 168 °, 169 °, 170 ° o más. Esto asegura que sea extremadamente difícil mojar las superficies.

El tercer aspecto de la invención hace referencia a un aparato doméstico que comprende al menos un componente de aparato doméstico con al menos un elemento base, que está

producido mediante un método de conformidad con el primer aspecto de la invención y/o al menos un componente de aparato doméstico de conformidad con el segundo aspecto de la invención. Las características resultantes y sus ventajas pueden extraerse de la descripción del primer y el segundo aspecto de la invención. Se prevé que el aparato doméstico pueda estar configurado como máquina lavavajillas, como secadora, como máquina lavadora, como horno microondas, y/o como horno a vapor.

Otras características de la invención se extraen de las reivindicaciones, las figuras y la descripción de las figuras. Las características y combinaciones de características mencionadas anteriormente en la descripción, así como las características y combinaciones de características mencionadas a continuación en la descripción de las figuras y/o mostradas solas en las figuras son utilizables no sólo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el ámbito de la invención. Por tanto, debe entenderse que también están comprendidas y divulgadas por la invención aquellas formas de realización de la invención que no se muestren de manera explícita en las figuras ni se expliquen, pero que se puedan extraer a través de combinaciones de características separadas de las formas de realización expuestas, y que se puedan generar a partir de éstas. Por consiguiente, también se considerarán divulgadas aquellas formas de realización y combinaciones de características que no presenten todas las características de una reivindicación independiente formulada originalmente. Asimismo, se considerarán divulgadas por medio de las formas de realización expuestas anteriormente aquellas formas de realización y combinaciones de características que trasciendan o que difieran de las combinaciones de características expuestas en referencias a las reivindicaciones. Las figuras muestran en:

Fig. 1 una vista de sección esquemática de un elemento base para un componente de aparato doméstico sobre el cual es depositada una capa de dióxido de silicio por deposición química en fase gaseosa por combustión; y

Fig. 2 una vista de sección esquemática del elemento base, el cual es recubierto además usando un fluorosilano.

La figura 1 muestra una vista de sección esquemática de un elemento base 1 hecho de vidrio para un componente de aparato doméstico. Para la preparación de una superficie superhidrófoba, se llevan a cabo los siguientes pasos. Primero, se limpia el elemento base 1 con agua y jabón, se sumerge en un baño de agua, y se le aplican ultrasonidos durante aproximadamente 10 minutos. Tras enjuagarse el material base 1, éste es sumergido una vez más en agua limpia y se le aplican ultrasonidos durante otros 10 minutos. El siguiente

paso de limpieza comprende la inmersión del material base 1 en etanol y la aplicación de ultrasonidos durante otros 10 minutos. Finalmente, el material base 1 es secado con aire comprimido. A continuación, el material base 1 es tratado con ozono para eliminar cualquier residuo orgánico y para exponer los grupos OH del material de vidrio.

- 5 A continuación, una o más capas con contenido en dióxido de silicio son depositadas sobre el elemento base 1 por deposición química en fase gaseosa por combustión. Este paso crea una capa 2 amorfa de SiO_2 a través de un proceso llamado de pirosil. El pirosil es un precursor organosilano, el cual es inyectado en una llama (aire+propano) en una cantidad suficiente para saturar la llama con el vapor del organosilano. El pirosil puede ser, por ejemplo, tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) o tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Otros organosilanos pueden usarse también como pirosil/precursor.

El sistema usado aquí para depositar el pirosil comprende un evaporador para crear el vapor del organosilano. Para tal fin, el aire pasa a través del evaporador y es saturado por el vapor del organosilano y mezclado con propano para su combustión. Los parámetros del sistema son:

- La temperatura del organosilano en cámara es de aproximadamente 26°C
- El flujo de pirosil es de 839 ml/min
- La concentración de pirosil es del 99% en volumen
- El flujo de aire es de 100 l/min, y
- El flujo de propano es de 5,5 l/min.

Se obtienen buenos resultados si la superficie del elemento base 1 está colocada entre la parte interna y la externa de la llama, es decir, en la parte oxidante (parte no luminiscente) de la llama. La distancia entre el quemador y el elemento base 1 es de aproximadamente 64 mm. La velocidad a la cual el elemento base 1 es movido a lo largo de la llama es de 100 mm/s. Con el fin de aumentar la deposición de pirosil sobre la superficie, se efectúan múltiples pases usándose las mismas condiciones, con pausas de aproximadamente 15 segundos entre diferentes pases.

Durante la combustión, los grupos orgánicos del organosilano se descomponen dentro de la llama, formándose así moléculas de silanol ($\text{R-Si}(\text{OH})_3$).

30 Las nuevas moléculas de silanol formadas experimentan reacciones de condensación con otras moléculas de silanol y los grupos OH de la superficie de vidrio del elemento base 1, con lo cual las moléculas de silanol se enlazan de manera covalente a la superficie del elemento base 1. Por lo tanto, se forma una capa 2 base altamente hidrófila de siloxano

(SiO₂) con una estructura nanoporosa, la cual es firmemente adherente al elemento base 1. Este paso consistente en depositar una capa 2 con contenido en dióxido de silicio puede ser repetido una o varias veces.

5 Gracias al sistema empleado, la cantidad de SiO₂ depositado está directamente relacionada con la cantidad de pases o repeticiones. No obstante, ha de hacerse hincapié en que el factor clave no es necesariamente la cantidad de pases, sino la cantidad de pirosil/SiO₂ depositado. Expresado de otro modo, la cantidad de pases y, por tanto, la cantidad de capas 2, depende del fin posterior del elemento base 1, de las propiedades deseadas de la(s) capa(s) 2, y del sistema y los parámetros usados para crear la(s) capa(s) 2. Con la ayuda
10 de, por ejemplo, un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es posible medir la rugosidad de la superficie de la capa 2 y analizar la cantidad de SiO₂ depositado mediante la evaluación de la cantidad y el tamaño de los granos de SiO₂.

Para 1 pase, se forman partículas de SiO₂ de aproximadamente 20 nm de diámetro y agrupaciones de 5 a 10 partículas. Cuanto más pirosil se añada en pases sucesivos, más
15 gruesa será la capa 2 depositada, de modo que las partículas se agrupan formando partículas más grandes. Para 2 pases, el tamaño medio de estas partículas agrupadas es de aproximadamente 100 nm, y para 4 pases, de aproximadamente 200 nm. Si se usan diferentes pirosiles para diferentes pases, se pueden depositar diferentes capas 2.

La figura 2 muestra una vista de sección esquemática del elemento base 1, el cual es
20 recubierto además usándose un fluorosilano. El fluorosilano (o silano fluorado) se aplica para reducir la tensión superficial de la superficie. Se han depositado dos fluorosilanos diferentes usándose dos métodos diferentes. En general, ambos métodos pueden usarse de manera alternativa o adicional, aunque se suele preferir la utilización de la deposición química en fase gaseosa (CVD).

25 1) Recubrimiento por inmersión en PFOTESi

El material base 1 ha sido sumergido en 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano (PFOTESi) que contiene soluciones con diferentes concentraciones [1% en volumen, 5% en volumen, y 10% en volumen en un disolvente fluorado (HFE-7100) durante diferentes tiempos (10 ó 60 minutos)]. De este modo, se forman una o más capas (3) superiores superhidrófobas con
30 diferentes grosores.

2) Recubrimiento por CVD con PFOTCSi

- El material base 1 es colocado en un desecador con 10 gotas de tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano (PFOTCSi) durante 1 hora a un vacío de aproximadamente 100 mbar. Debido a la reacción del PFOTCSi con la humedad de la atmósfera restante, el fluorosilano es hidrolizado, formándose así silanoles que experimentan siguientes reacciones de condensación con otras moléculas de silanol y grupos OH libres de la capa 2 de SiO₂. Así, el fluorosilano es enlazado de manera covalente a la capa 2 de SiO₂ amorfa producida previamente mediante la reacción del piroxil y forma una capa 3 superior superhidrófoba. La capa 3 de fluorosilano es una capa fina que sigue la topografía de la capa 2 granulada de piroxil.
- 5
- 10 Como tratamiento posterior final, el material base 1 recubierto es calentado hasta aproximadamente 110° C durante aproximadamente 10 minutos para promover la evaporación del agua y la condensación de los grupos silanoles sin reaccionar. Finalmente, el material base 1 es limpiado con acetona para eliminar cualquier silano, silanol, u otros componentes, sin reaccionar.
- 15 Aparte del FESEM, la topografía de las capas 2, 3 resultantes pueden ser analizadas mediante microscopía de fuerza atómica/de barrido (AFM) para determinar el tamaño de las partículas de SiO₂ y para determinar la rugosidad de la capa 2 o la capa 3. En la siguiente tabla 1, se muestran los valores cuadráticos medios de la rugosidad R_{RMS} del material base 1 recubierto. Puede observarse que la rugosidad de la superficie aumenta con el número de
- 20 pases de deposiciones de piroxil. Para 4 pases de deposiciones de piroxil, la rugosidad es aproximadamente 5 veces mayor que con 1 pase.

Tabla 1: rugosidad cuadrática media en función de los pases de deposiciones de piroxil

	1 pase piroxil+ PFOTCSi	2 pases piroxil+ PFOTCSi	3 pases piroxil+ PFOTCSi	4 pases piroxil+ PFOTCSi
R_{RMS} (nm)	16,8	49	58,9	80,7

- La rugosidad de la superficie está relacionada con la cantidad y el tamaño de las partículas de SiO₂ y, por tanto, con el ángulo de contacto con el agua y la humectabilidad de la superficie. En resumen, el uso de la(s) deposición(es) controlada(s) de piroxil mediante la variación de la cantidad de pases y, por tanto, de la cantidad de piroxil/SiO₂ y del tamaño y la concentración superficial de los granos y la rugosidad, no sólo mejora la adherencia de la
- 25

siguiente capa 3, sino que también produce propiedades superficiales muy hidrófobas, incluso superhidrófobas. Este efecto se ve maximizado si se depositan 3-4 pases de piroxil y/o si el tamaño de las partículas agrupadas del SiO₂ depositado es de aproximadamente entre 100 nm y 200 nm y si el valor cuadrático medio de la rugosidad R_{RMS} es de entre aproximadamente 50 nm y 80 nm.

Con 1 pase de piroxil, el ángulo de contacto con el agua aumenta significativamente aunque la superficie sea todavía "simplemente" hidrófoba. Con 2 pases, hay un segundo aumento que hace a la superficie superhidrófoba, y con 3 ó 4 pases, el ángulo de contacto con el agua se estabiliza en aproximadamente 167°. Asimismo, las superficies superhidrófobas hechas con entre 3 y 4 pases de piroxil muestran un ángulo de deslizamiento extremadamente bajo. En la siguiente tabla 2, los resultados del ángulo de contacto con el agua y del ángulo de deslizamiento se muestran en comparación con la cantidad de pases de piroxil (relacionados directamente con la cantidad de piroxil).

Tabla 2

	Ozono + PFOTCSi	1 pase pirosil + PFOTCsi	2 pases piroxil + PFOTCsi	3 pases pirosil + PFOTCsi	4 pases pirosil + PFOTCsi
Ángulo de contacto con el agua (°)	109,81 ± 1,01	135,73 ± 1,46	162,53 ± 8,56	167,60 ± 4,14	166,32 ± 5,82
Ángulo de deslizamiento (°)	La gota de agua se adhiere a la superficie	La gota de agua se adhiere a la superficie	Superficie no homogénea con ángulos cambiantes	3,1	1,0

15

Los expertos en la materia entenderán que, mientras que la presente invención ha sido expuesta haciéndose referencia a las formas de realización preferidas, podrán efectuarse diversas modificaciones, cambios y adiciones a la anterior invención sin abandonar el espíritu y el ámbito de la misma. Los valores de los parámetros empleados en las reivindicaciones y en la descripción para definir las condiciones del proceso y de medición para caracterizar las propiedades específicas de la invención quedan también comprendidos

20

dentro del marco de desviaciones, por ejemplo, como consecuencia de errores de medición, errores del sistema, errores de peso, tolerancias DIN, y similares.

SÍMBOLOS DE REFERENCIA

- 1 Elemento base
- 2 Capa
- 3 Capa

REIVINDICACIONES

1. Método para recubrir un elemento base (1) para un componente de aparato doméstico, el cual comprende al menos los pasos de
 - depositar al menos una capa (2) con contenido en dióxido de silicio sobre al menos una superficie del elemento base (1) mediante deposición química en fase gaseosa por combustión; y
 - recubrir al menos una parte de la capa (2) de dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano.
2. Método según la reivindicación 1, donde el elemento base (1) es limpiado y/o pretratado al menos en partes antes de depositarse la capa (2) con contenido en dióxido de silicio.
3. Método según la reivindicación 2, donde el elemento base (1) es limpiado mediante la aplicación de un agente de limpieza y/o mediante limpieza por ultrasonidos y/o donde el elemento base (1) es pretratado por secado y/o tratamiento con ozono.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se usa un precursor organosilano, en particular, el tetraetoxisilano y/o el tetrametilsilano, para depositar la capa (2) con contenido en dióxido de silicio.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde al menos dos capas (2) de dióxido de silicio son depositadas sobre el elemento base (1) y/o donde el dióxido de silicio depositado tiene un tamaño de las partículas agrupadas de entre 25 nm y 300 nm y/o un valor cuadrático medio de la rugosidad de entre 40 nm y 100 nm.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde se usa 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano y/o tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano como el fluorosilano mencionado.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el elemento base (1) es recubierto con al menos una capa (3) de fluorosilano mediante la inmersión de al menos una parte del elemento base (1) una o múltiples veces durante un tiempo predeterminado en un agente de recubrimiento que comprende dicho fluorosilano.
8. Método según la reivindicación 7, donde la concentración del fluorosilano en el agente de recubrimiento es de entre el 0,5% en volumen y el 50% en volumen y/o

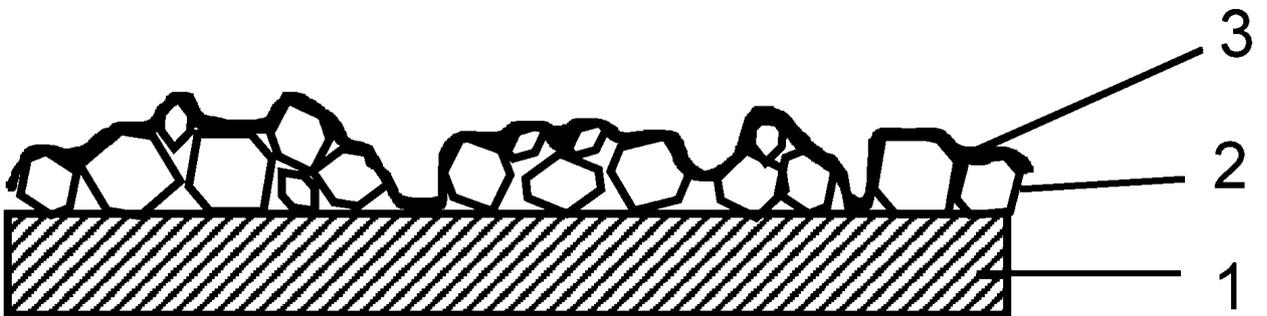
donde el agente de recubrimiento contiene un disolvente, en particular, un disolvente fluorado, y/o donde el tiempo predeterminado es de entre 10 segundos y 120 minutos.

- 5 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el elemento base (1) es recubierto por deposición química en fase gaseosa usándose dicho fluorosilano.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho fluorosilano es expuesto a agua, en particular, a aire húmedo.
- 10 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el elemento base (1) es tratado posteriormente tras el paso de recubrimiento.
12. Método según la reivindicación 7, donde el tratamiento posterior comprende el
15 tratamiento térmico del elemento base (1) recubierto a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado y/o la limpieza del elemento base (1) recubierto.
13. Componente de aparato doméstico que comprende un elemento base (1), donde al
20 menos una superficie del elemento base (1) está recubierta al menos parcialmente con al menos una capa (2) con contenido en dióxido de silicio depositada mediante deposición química en fase gaseosa por combustión y al menos una capa (3) que está producida mediante el recubrimiento de al menos una parte de la capa (2) de dióxido de silicio usándose al menos un fluorosilano.
- 25 14. Componente de aparato doméstico según la reivindicación 13, donde la superficie recubierta del elemento base (1) es superhidrófoba.
15. Aparato doméstico que comprende al menos un componente de aparato doméstico
30 con al menos un elemento base (1), que está producido mediante un método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y/o al menos un componente de aparato doméstico según las reivindicaciones 13 ó 14.

Fig. 1



Fig. 2





②① N.º solicitud: 201631638

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2004033372 A1 (MUELLER LUTZ et al.) 19/02/2004, Párrafos [0021-0026], [0032], [0036], [0044-0050], [0062], reivindicaciones 1, 7-15.	1-15
A	KIM JI-YEONG et al. Micro-nano hierarchical superhydrophobic electrospray-synthesized silica layers, Journal of Colloid and Interface Science, 22/10/2012, Vol. 392, Páginas 376 - 381, doi:10.1016/j.jcis.2012.09.075. 2. Experimental details.	1-15
A	US 2012107558 A1 (KOVAL SHARI ELIZABETH et al.) 03/05/2012, párrafos [0007], [0022],[0024],[0031], Reivindicaciones 1 y 30; figura 1.	1-15
A	VALIPOUR M N et al. Super-non-wettable surfaces: A review. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 16/02/2014, Vol. 448, Páginas 93 - 106, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.016. 4.2 Chemical modification, 4.3 Fabrication methods.	1-15
A	MX 2014005761 A (SAINT GOBAIN) 30/05/2014, Página 5, línea 7 – página 6, línea 15; página 9, línea 8-16; página 13, líneas 3-8, página 13, línea 18 – página 15, línea 18.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.07.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/5



- ②① N.º solicitud: 201631638
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2016
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2366371T T3 (SCHOTT AG) 19/10/2011, Página 3, líneas 38-45; página 4, línea 13 - página 5, línea 1; página 5, líneas 11-14; reivindicaciones 1, 5, 12, 13, 21, 24, 25.	1-15
A	MX 2012003808 A (SSW HOLDING CO INC) 20/07/2012, página 22, línea 12 - página 25, línea 15; página 31, línea 20 – página 32, línea 1; Reivindicaciones 1, 4, 5, 17.	1-15
A	US 2004209072 A1 (HENZE INKA et al.) 21/10/2004, Reivindicaciones 1, 4, 10 y 11.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 28.07.2017</p>	<p>Examinador M. González Rodríguez</p>	<p>Página 2/5</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B23B5/16 (2006.01)

B05D1/36 (2006.01)

B05D5/08 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B23B, B05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.07.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7,8,13-15	SI
	Reivindicaciones 1-6,9-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004033372 A1 (MUELLER LUTZ et al.)	19.02.2004
D02	KIM JI-YEONG et al. Micro-nano hierarchical superhydrophobic electrospray-synthesized silica layers.	22.10.2012
D03	US 2012107558 A1 (KOVAL SHARI ELIZABETH et al.)	03.05.2012
D04	VALIPOUR M N et al. Super-non-wettable surfaces: A review.	16.02.2014
D05	MX 2014005761 A (SAINT GOBAIN)	30.05.2014
D06	ES 2366371T T3 (SCHOTT AG)	19.10.2011
D07	MX 2012003808 A (SSW HOLDING CO INC)	20.07.2012
D08	US 2004209072 A1 (HENZE INKA et al.)	21.10.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un método de recubrimiento de una superficie con una primera capa de dióxido de silicio y una segunda capa de fluorosilano. Además la solicitud recoge un componente de aparato doméstico con un elemento recubierto por el método anterior y un aparato doméstico que incluye este componente.

El documento D01 se considera el más cercano del estado de la técnica al objeto de la solicitud y divulga un método para recubrir un componente mecánico y dotarle de propiedades hidrófobas en el que se llevan a cabo los siguientes pasos: - Limpiar la superficie mediante aplicación de un agente de limpieza o mediante tratamiento con oxígeno (Ver párrafos [0021-0026],[0049], reivindicaciones 11, 12 y 15); - Depositar una capa de dióxido de silicio de 1-100 nm por deposición química en fase gaseosa utilizando como precursor, entre otros, tetraetoxisilano (Ver párrafo [0050], reivindicaciones 1, 8 y 9); - Recubrir la capa de dióxido de silicio con un compuesto del tipo fluorosilano por deposición química en fase gaseosa utilizando como precursores 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano o tricloro (1H,1H,2H,2H-perfluorooctil) silano, entre otros (Ver párrafos [0044-0045], [0062], reivindicaciones 1, 7 y 9); - Aplicar vapor de agua sobre la capa de fluorosilano (Ver párrafos [0032],[0062]); - Tratar térmicamente el elemento recubierto a una temperatura de 200°C durante 10 minutos (Ver párrafo [0036]).

Así pues, el documento D01 divulga todas las etapas del método de recubrimiento definido en las reivindicaciones 1-6 y 9-12 y por lo tanto dichas reivindicaciones no cumplen con el requisito de novedad a la vista del estado de la técnica conocido, según se establece en el Art.6 Ley de Patentes 11/86.

La diferencia entre el método de recubrimiento divulgado en el documento D01 y el recogido en las reivindicaciones 7 y 8 de la solicitud, radica en la técnica de aplicación del compuesto de tipo fluorosilano. En el método contemplado en las reivindicaciones 7 y 8 se utiliza una técnica de inmersión, mientras que en el método recogido en el documento D01 se aplica la capa de fluorosilano por deposición química en fase gaseosa. Es ampliamente conocida en el estado de la técnica la existencia de varios procedimientos adecuados para la aplicación de capas de recubrimiento de fluorosilano, siendo uno de ellos el recubrimiento por inmersión (Ver D02-D05). El experto en la materia podría elegir entre una de las técnicas de recubrimiento conocidas de aplicación del compuesto tipo fluorosilano sin el ejercicio de esfuerzo inventivo, dando como resultado el procedimiento recogido en las reivindicaciones 7 y 8 de la solicitud. En consecuencia, las reivindicaciones 7 y 8 no cumplen con requisito de actividad inventiva (Art. 8 Ley de Patentes 11/86).

Por último, las reivindicaciones 13-15 se refieren a un componente de aparato doméstico con un recubrimiento aplicado por el método anterior y al aparato doméstico que incluye dicho componente. Si bien el documento D01 no hace referencia explícita a la aplicación del recubrimiento en componentes de aparato doméstico, se trata de una de las aplicaciones habituales de recubrimientos hidrófobos, ya que resultan adecuados para favorecer la limpieza de dichos dispositivos (Ver D05-D08).

En conclusión, se considera que la invención según se define en las reivindicaciones 1-15 no satisface los requisitos de patentabilidad establecidos en el Art.4.1 Ley de Patentes 11/86.