(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 678 294**

(51) Int. CI.:

C03C 17/30 (2006.01)
C03C 17/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/FR2014/053093**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082814**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14821760 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3077342**

(54) Título: **Cristal con capa hidrófila con resistencia al rayado mejorada**

(30) Prioridad:

03.12.2013 FR 1361999
17.07.2014 FR 1456851

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.08.2018

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (33.3%)
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR;
SORBONNE UNIVERSITÉ (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (33.3%)

(72) Inventor/es:

FOTI, FABIO;
ARNAUD, ALIX;
BOUTEILLER, LAURENT y
BONNET, JULIEN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Cristal con capa hidrófila con resistencia al rayado mejorada

La presente invención se refiere a un cristal con una capa hidrófila, un procedimiento de fabricación del mismo y su utilización.

La visibilidad a través de los cristales de vehículos de transporte puede ser degradada cuando se forma condensación. Las soluciones conocidas para evitar o eliminar el vaho consisten en aumentar la ventilación o utilizar cristales calefactores. Para evitar agotar la batería de vehículos eléctricos, en particular, es preferible una solución pasiva.

El documento WO 2013/026612 A1 describe un cristal que comprende un sustrato revestido con una capa hidrófila que contiene al menos poliuretano, polivinilpirrolidona y un agente formador de película. Este cristal retrasa y limita la formación de condensación en forma de gotitas que afecta a la visibilidad. La condensación, por en contrario, tiene tendencia a depositarse en forma de una película uniforme de agua que no afecta a la visibilidad.

Las rayaduras del vidrio y, en particular, de la capa hidrófila, aparte de la condensación, son uno de los otros fenómenos principales que pueden obstaculizare la visibilidad a través del cristal. Por tanto, la invención está destinada a mejorar la resistencia al rayado de este tipo de cristal y, en particular, de este tipo de capa hidrófila.

Este objetivo se consigue mediante la invención, que, en consecuencia, tiene como objeto un cristal que comprende una capa hidrófila reticular de poliuretano que incorpora funciones de bis-urea, según la reivindicación 1. En el contexto de la invención, el término "incorporar" significa: mediante enlace covalente.

Las funciones de bis-urea inducen una reticulación física complementaria mediante enlaces de hidrógeno entre dos átomos de hidrogeno unidos cada uno a un átomo de nitrógeno mediante enlace sencillo y un átomo de oxígeno de una molécula contigua, unido a un átomo de carbono mediante un enlace doble. En el contexto de la invención, un cristal designa una estructura que comprende un sustrato transparente de material de vítreo como vidrio, vitrocerámica, compuesto de silicio como polisiloxano, de óxido cristalino de tipo alúmina (zafiro), etc. o de material polímero transparente resistente a las temperaturas de elaboración de la capa hidrófila, particularmente 150ºC. Se pueden citar un policarbonato, un poli(metracrilato de metilo), una resina ionómera, una poliamida, un poliéster como poli(tereftalato de etileno), una poliolefina, etc. El sustrato transparente pude constituir una hoja rígida o una película flexible.

El cristal de la invención puede ser monolítico, pero la capa hidrófila puede revestir también un sustrato transparente que forma parte de un cristal estratificado o múltiple (doble, triple, etc.).

Según otras características preferidas del cristal de la invención:

- la capa hidrófila contiene polivinilpirrolidona; las cadenas moleculares, por ejemplo, esencialmente lineales de polivinilpirrolidona, pueden estar entrecruzadas en el retículo de poliuretano sin estar unidas mediante un enlace covalente, por ejemplo, mediante la formación de dicho retículo en presencia de polivinilpirrolidona;

- la capa hidrófila contiene un agente formador de película que contiene ventajosamente al menos un polidimetilsiloxano, preferentemente modificado mediante un poliéster, en particular con función hidroxi;

- la capa hidrófila contiene al menos de 75 a 99% en peso de poliuretano, de 1 a 15% en peso de polivinilpirrolidona y de 0,01 a 3% en peso de agente formador de película;

- el peso molecular medio ponderal de la polivinilpirrolidona es de $1{,}1 \cdot 10^6$ a $1{,}8 \cdot 10^6$ g/mol;

- la capa hidrófila tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 250 µm, preferentemente entre 1 y 100 µm y, e forma particularmente preferida, entre 3 y 50 µm; y

- la capa hidrófila está unida a un sustrato de vidrio con la interposición de una imprimación de adhesión que contiene al menos un aminosilano (véase la definición de material vítreo con anterioridad).

Por otra parte, la invención tiene como objetivo un procedimiento de fabricación de un cristal que comprende una capa hidrófila como se describe con anterioridad, en el cual:

a) una solución que contiene al menos un isocianato, un poliol y una bis-urea con función poliol, polivinilpirrolidona, un agente formador de película y un disolvente, es depositada sobre un sustrato vítreo,

b) el cristal que contiene el sustrato y la solución depositada es secado, y

c) es sometido a una temperatura comprendida entre 100 y 150ºC.

El isocianato (poliisocianato, tri- y/o bi-isocianato) reacciona con el poliol y con la función poliol de la bus-urea, que es así incorporada en el retículo de poliuretano.

Según características preferidas del procedimiento de la invención:

- las funciones hidroxi de la bis-urea representan de 1 a 25, preferentemente de 3 a 22% en moles de las funciones hidroxi de la totalidad de los polioles;

- el isocianato es escogido entre hexametileno-1,6-diisocianato, un oligómero o un homopolímero del mismo y un diisocianato alifático cíclico, solos o en una mezcla de varios de ellos;

- el poliol es escogido entre polietilenglicoles, polipropileno-éter-poliol y 1,4-butanodiol, solos o en una mezcla de varios de ellos;

- la solución contiene un catalizador, preferentemente dilaurato de dibutil-estaño;

- la solución presenta una relación me moles [NCO]/[OH] comprendida entre 0,7 y 1,3, preferentemente entre 0,8 y 1,15.

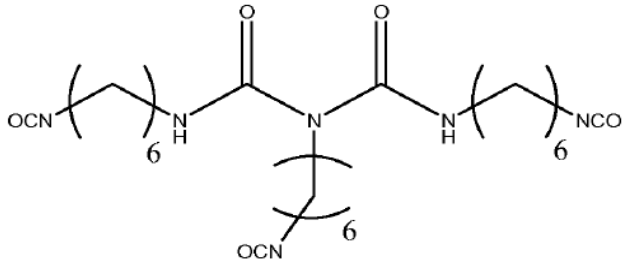
Otro objeto de la invención consiste en la utilización de un cristal que comprende una capa hidrófila como la anteriormente descrita, para un vehículo de transporte terrestre, aéreo o acuático, particularmente para un vehículo eléctrico u otro vehículo de motor, por ejemplo como parabrisas, luneta trasera, cristal lateral o cristal del techo, para la carrocería, el diseño interior, los espejos, equipamiento eléctrico, mobiliario urbano, en particular con el objetivo de reducir la condensación de humedad sobre el cristal.

La invención se ilustra seguidamente mediante el ejemplo que sigue.

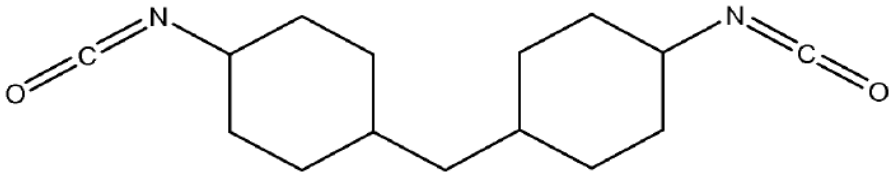
Ejemplo

Productos químicos

Los isocianatos utilizados en la formulación del retículo de poliuretano fueron suministrados por la empresa Bayer. El Desmodur® N3200 es un isocianato trifuncional con un peso molar de 480 $g \cdot mol^{-1}$. Está basado en la estructura biuret de hexametileno-diisocianato. El Desmodur W es un diisocianato alifático cíclico con un peso molar de 262 $g \cdot mol^{-1}$. Sus fórmulas están representadas de forma esquemática a continuación.



Desmodur N3200



Desmodur W

Los isocianatos fueron conservados bajo atmósfera inerte. La dosificación de los grupos NCO se efectuó mediante dosificación ácido-básica según la norma NF EN ISO 14896.

El poliol utilizado es un polietilenglicol (PEG) de 200 $gmol^{-1}$. Tanto el PEGO como el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL) utilizado como catalizador de la reacción son productos comerciales de la empresa Aldrich.

El agente formador de película que consiste en polidimetilsiloxano modificado mediante un poliéster y una función hidroxi es el BYK-370 y fue suministrado por la empresa BYK-Chemie GmbH.

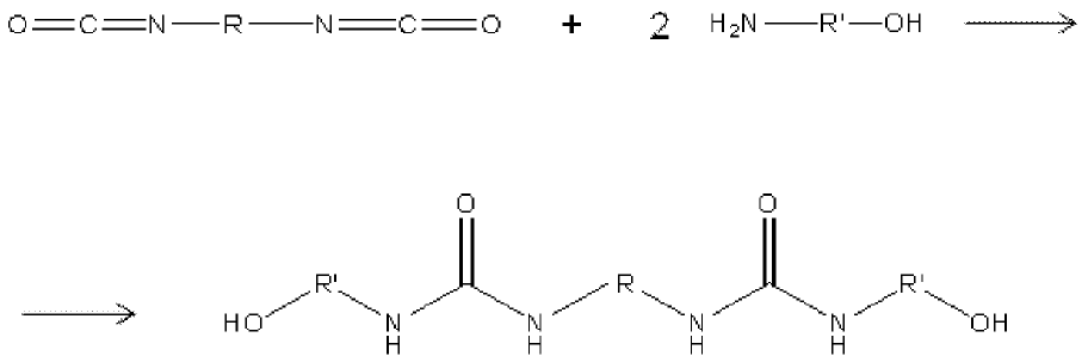
La polivinilpirrolidona (PVP), que desempeña la función de agente antivaho, es distribuida por la empresa BASF bajo la marca Luvitec® K90.

Finalmente, el disolvente de la formulación, diacetona-alcohol (DAA), procede de la empresa VWR.

Síntesis de los compuestos de bis-urea

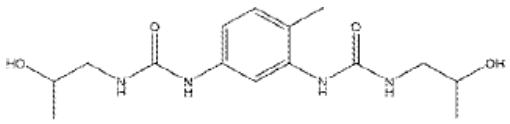
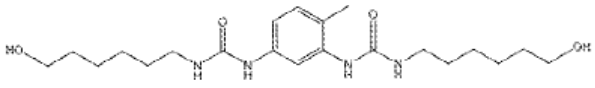
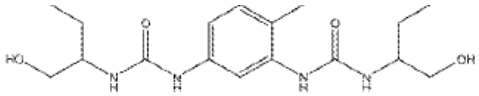
Los compuestos de bis-urea son monómeros que comprenden dos funciones de urea, dispuestas alrededor de un núcleo aromático y unidas a cadenas alquilo laterales. Con el objetivo de incorporarlas al retículo de poliuretano, las cadenas alquilo laterales con sido funcionalizadas con hidroxilo.

La síntesis se realiza en una única etapa mediante condensación entre un diisocianato y un amino-alcohol en diclorometano, según el esquema de reacciones siguiente.



Se sintetizaron tres monómeros de bis-urea a partir de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) por una parte, 6-amino-1-hexanol, 2-amino-1-butanol y amino-2-propanol por otra parte, todos adquiridos de la empresa Aldrich. El TDI se conservó a 4ºC con el objetivo de vitar reacciones secundarias. El diclorometano se obtuvo de la empresa VWR y se destiló y secó antes de su utilización. La tabla siguiente indica en Nº atribuido a cada bis-urea en lo que sigue del ejemplo, los productos de partida de su síntesis, una representación esquemática de su fórmula y su solubilidad en DAA.

Tabla 1 - Composición de los monómeros de bis-urea sintetizados

Compuesto	Diisocianato	Amino-alcohol	Fórmula	Solubilidad en DAA (% en peso)
Bis-urea1 (Bis 1)	TDI	amino-2-propanol	 M = 324,38 g·mol^{-1}	8
Bis-urea4 (Bis 4)	TDI	6-amino-1-hexanol	 M = 408,54 g·mol^{-1}	7,5
Bis-urea5 (Bis 5)	TDI	2-amino-1-butanol	 M = 352,44 g·mol^{-1}	2,4

Una solución de amino-alcohol (0,15 moles) en 100 ml de CH_2Cl_2 anhidro fue añadida bajo nitrógeno y a 0ºC a una solución de TDI (0,07 moles) en 250 ml de CH_2Cl_2 anhidro. A continuación, el precipitado blando obtenido se filtró y seguidamente se lavó con diclorometano y se recuperó después de evaporar el disolvente bajo vacío considerable. Finalmente se realizó un espectro RMN del producto final con el fin de comprobar la pureza del producto.

Formulación

Con anterioridad a la formulación, se preparó una solución madre que contenía 15% en peso de PVP en DAA mediante disolución y agitación.

Las formulaciones se prepararon para un extracto seco de 35% en peso en el disolvente.

Formulaciones testigos

La solución madre se pesa en una caja dosificadora y seguidamente se introduce el peso calculado de PEG con una pipeta. La solución se agita a temperatura ambiente y se introduce el peso calculado de isocianato en la mezcla. Se añaden sucesivamente el agente formador de película (BYK-370) y el catalizador (DBTL) con la cantidad adecuada de disolvente. La solución final se agita a temperatura ambiente.

Formulaciones con bis-urea

Los compuestos de bis-urea sintetizados se disuelven a temperatura ambiente y bajo agitación en DAA. La concentración en peso de bis-urea en DAA depende de la cantidad en moles de bis-urea que se desea introducir en el retículo. Los pesos calculados de solución madre, PEG, isocianato, BYK y DBTL se añaden, respectivamente, a la solución y se agitan entre cada adición.

El grosor de la película húmeda depositada sobre el sustrato es de 100 µm.

Las películas formuladas se almacenaron en una estufa cerrada y ventilada. El disolvente se evaporó a 50ºC y la etapa de cocción se efectuó a 120ºC. El grosor de la película después de la cocción alcanza 40 µm. La composición de las principales formulaciones expuestas se recoge en la tabla siguiente.

Reactivos / Formulación	Desmodur N3200 (% en moles)	Desmodur W (% en moles)	PEG (% en moles)	Bis-urea 1 (% en moles)	Bis-urea 4 (% en moles)	Bis-urea 5 (% en moles)
Grosor 40 µm	NCO titulación 21					
Referencia A0	100		100			
A1	100		90	10		
A2	100		90		10	
A3	100		95		5	
Grosor 40 µm	NCO titulación 22					
Referencia A'0	100		100			
A'1	100		90	10		
A'4	100		85	15		
A'5	100		85		15	
A'6	100		90			10
Grosor 40 µm	NCO titulación 21					
Referencia B0	90	10	100			
B1	90	10	90	10		
B2	90	10	90		10	
Grosor 40 µm	NCO titulación 22					
B'4	90	10	85	15		
B'5	90	10	85		15	

Tabla 2

En todos los casos, el grosor de la capa hidrófila es de 40 µm en seco.

Los términos "titulación 21 (o 22)" indican una proporción en peso del triisocianato y, en su caso, del diisocianato de 21 o 22% en la solución depositada.

Esta contiene, además:

- 0,2 a 7% en peso (3,5% en el ejemplo) de polivinilpirrolidona, y
- 0,001 a 1,5% en peso (0,13% en el ejemplo) de BYK-370.

Las cantidades empleadas de DBTL varían de 0,001 a 1% en peso (0,01% en el ejemplo).

Los ejemplos de referencia muestran formulaciones testigos exentas de bis-urea.

Las cantidades de PEG y bis-urea son tales que la concentración de funciones hidroxi son iguales a la concentración de funciones isocianato.

La resistencia al rayado de las capas ha mostrado ser un parámetro primordial para numerosas aplicaciones. Los ensayos del rayado se efectuaron según la norma Universal Scratch Test modelo 413 (Erichsen DIN53799) por medio de una punta metálica, -0,75 mm, de geometría esférica. Se aplicó una carga progresiva de 1 a 10 N sobre la capa con el fin de evaluar el rendimiento de la misma. La resistencia al rayado de la capa es proporcionada por la carba más baja que provoca una marca visible a simple vista sobre el revestimiento.

Se observaron dos fenómenos: la auto-reparación autónoma y la auto-reparación estimulada.

En ciertos ensayos, las rayaduras aparecían a partir de una cierta fuerza aplicada en el ensayo Erichsen, pero desaparecían progresivamente, no obstante, hasta un valor máximo de esta fuerza aplicada. El intervalo entre la fuerza de aparición de las rayaduras y este valor máximo de desaparición de las rayaduras es el de la auto-reparación autónoma.

En otros ensayos, o incluso en algunos casos de auto-reparación autónoma, las rayaduras sólo desaparecen mediante un contacto de 30 segundos con agua, eliminada mediante frotamiento, por ejemplo, después de estos 30 segundos; sin embargo, este fenómeno no se vuelve a observar hasta un cierto valor máximo de la fuerza aplicada en el ensayo Erichsen, que define el intervalo de auto-reparación estimulada.

La resistencia al rayado de las capas e evaluada en primer lugar en condiciones secas. Los resultados se expresan en forma de histograma representado en la Figura 1 aneja. Se refieren principalmente a las capas formadas sin diisocianato Desmodur W como producto de partica.

La bis-urea 1 de A1 proporciona un aumento de la resistencia al rayado mediante auto-reparación estimulada (3 minutos, aproximadamente), con respecto a A0.

La bis-urea 4 de A2 proporciona un aumento de la resistencia al rayado mediante auto-reparación autónoma (2 minutos, aproximadamente) con respecto a A0.

La bis-urea 5 de A'6 proporciona un aumento de la resistencia al rayado mediante auto-reparación autónoma (3 minutos aproximadamente) con respecto a A'0.

Se observan tendencias similares entre los dos grupos de mediciones "titulación 21" y "titulación 22", con una mejor resistencia al rayado para la primera de ellas.

Se evaluó seguidamente, siempre mediante el ensayo Erichsen, la resistencia al rayado en condiciones húmedas de capas formadas parcialmente a parir del diisocianato Desmodur W. Los resultados se recogen el el histograma representado en la figura 2.

Se observa una mejora de la resistencia al rayado cuando un 10% en moles de l os dioles están constituidos por bus-urea: la aparición de rayadoras se produce a un valor inferior de la fuerza aplicada en el ensayo Erichsen, pero hay una auto-reparación de las rayaduras hasta un valor más elevado de esta fuerza que el valor de aparición de las rayaduras en ausencia de bis-urea.

La utilización de bis-urea 1 en B1 proporciona una auto-reparación estimulada (3 minutos, aproximadamente).

La utilización de bis-rea 4 en B2 proporciona una auto-reparación autónoma (más de 2 minutos) seguida de una auto-reparación estimulada.

La resistencia al rayado en condiciones secas de las capas hidrófilas formadas sin diisocianato es mejor que la resistencia al rayado en condiciones húmedas de capas hidrófilas para las que una parte del triisocianato ha sido sustituida con diisocianato (comparación B0/A0, B1/A1, B2/A2, B'4/A'4, B'5/A'5).

La resistencia al rayado es nuevamente mejor para los ensayos de titulación 21 que para los de titulación 22.

En una segunda serie de ensayos, una parte del PEG es sustituida con polipropilen-éter-poliol trifuncional comercializado por la empresa Bayer con la denominación comercial Desmophen® 1380 BT. La composición de las formulaciones se expone en la tabla siguiente.

Reactivos / Formulación	Desmodur N3200 (% en moles)	PPG Desmophen (% en moles)	PEG (% en moles)	Bis-urea 4 (% en moles)
Grosor 40 µm	Titulación NCO 22			
Referencia C0	100	40	60	
C1	100	35	55	10
C2	100	34	51	15

Tabla 3

Los resultados de la resistencia al rayado se recogen en la Figura 3 aneja. Se observa nuevamente que un contenido de bis-urea aumenta la resistencia al rayado mediante auto-reparación autónoma.

REIVINDICACIONES

1. Cristal, que comprende una capa hidrófila de un retículo de poliuretano que incorpora al menos uno de los compuestos bis-urea 1, respectivamente bis-rea 4, respectivamente bis-urea 5, obtenidos a partir de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) por una parte, amino-2-propanol, respectivamente 6-amino-1-hexanol, respectivamente 2-amino-1-butanol, por otra parte.

2. Cristal según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa hidrófila contiene polivinilpirrolidona.

3. Cristal según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa hidrófila contiene un agente formador de película.

4. Cristal según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente formador de película contiene al menos un polidimetilsiloxano, preferentemente modificado por un poliéster, en particular con función hidroxi.

5. Cristal según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque la capa hidrófila contiene al menos de 75 a 99% en peso de poliuretano, de 1 a 15% en peso de polivinilpirrolidona y de 0,01 a 3% en peso de agente formador de película.

6. Cristal según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el peso molecular medio ponderal de la polivinilpirrolidona es de $1{,}1 \cdot 10^6$ a $1{,}8 \cdot 10^6$ g/mol.

7. Cristal según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa hidrófila tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 250 µm, preferentemente entre 1 y 100 µm y, de forma particularmente preferida, entre 3 y 50 µm.

8. Cristal según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa hidrófila está unida a un sustrato de vidrio con interposición de una imprimación de adhesión que contiene al menos un aminosilano.

9. Procedimiento de fabricación de un cristal que comprende una capa hidrófila según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual

a) una solución que contiene al menos un isocianato, un poliol y una bis-urea con función poliol, polivinilpirrolidona, un agente formador de película y un disolvente, es depositada sobre un sustrato de vidrio,

b) el cristal que contiene el sustrato y la solución depositada se seca, y

c) se somete a una temperatura comprendida entre 100 y 150ºC.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las funciones hidroxi de la bis-urea representan de 1 a 25, preferentemente de 3 a 22% en moles de las funciones hidroxi de la totalidad de los polioles.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el isocianato se escoge entre hexametileno-1,6-diisocianato, un oligómero o un homopolímero de éste, y un diisocianato alifático cíclico, solos o en mezcla de varios de ellos.

12. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliol se escoge entre polietilenglicol, polipropilen-éter-poliol y 1,4-butanodiol, solos o en mezcla de varios de ellos.

13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la solución contiene un catalizador, preferentemente dilaurato de dibutil-estaño.

14. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la solución presenta una relación en moles [NCO]/[OH] comprendida entre 0,7 y 1,3, preferentemente entre 0,8 y 1,15.

15. Utilización de un cristal que comprende una capa hidrófila según una de las reivindicaciones 1 a 8, para un vehículo de transporte terrestre, aéreo o acuático, particularmente para un vehículo eléctrico u otro vehículo de motor, por ejemplo, como parabrisas, luneta trasera, cristal lateral o cristal del techo, para la carrocería, el diseño interior, los espejos, equipamiento eléctrico, mobiliario urbano, en particular con el objetivo de reducir la condensación de humedad sobre el cristal.

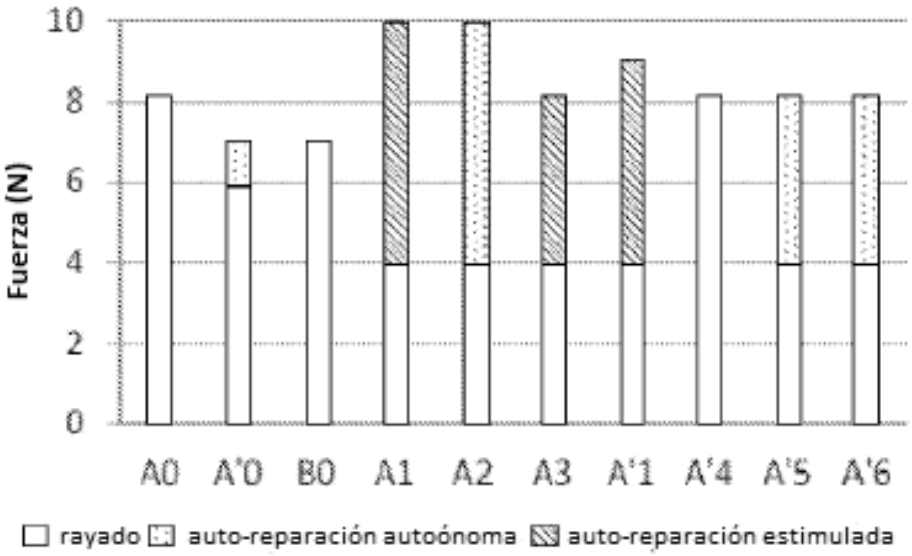

10
8
6
4
2
0
Fuerza (N)
A0
A'0
B0
A1
A2
A3
A'1
A'4
A'5
A'6
rayado
auto-reparación autoónoma
auto-reparación estimulada

FIG 1

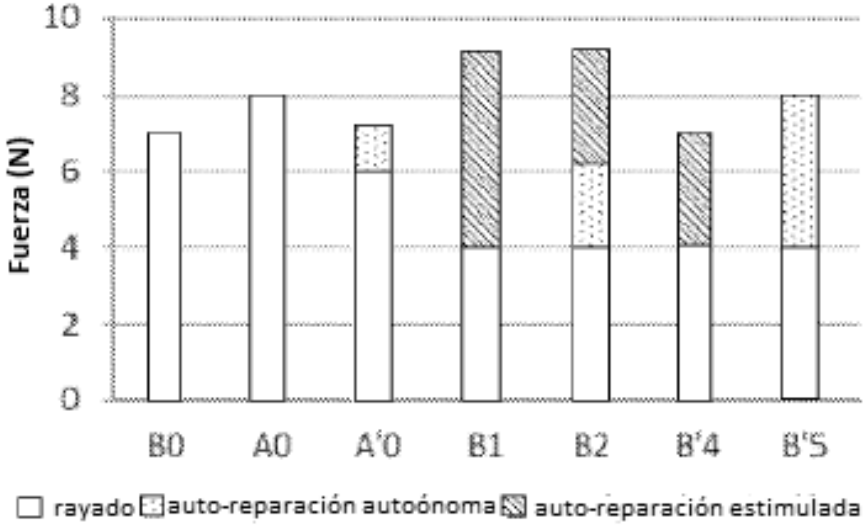

10
8
6
4
2
0
Fuerza (N)
B0
A0
A'0
B1
B2
B'4
B'5
rayado
auto-reparación autoónoma
auto-reparación estimulada

FIG 2

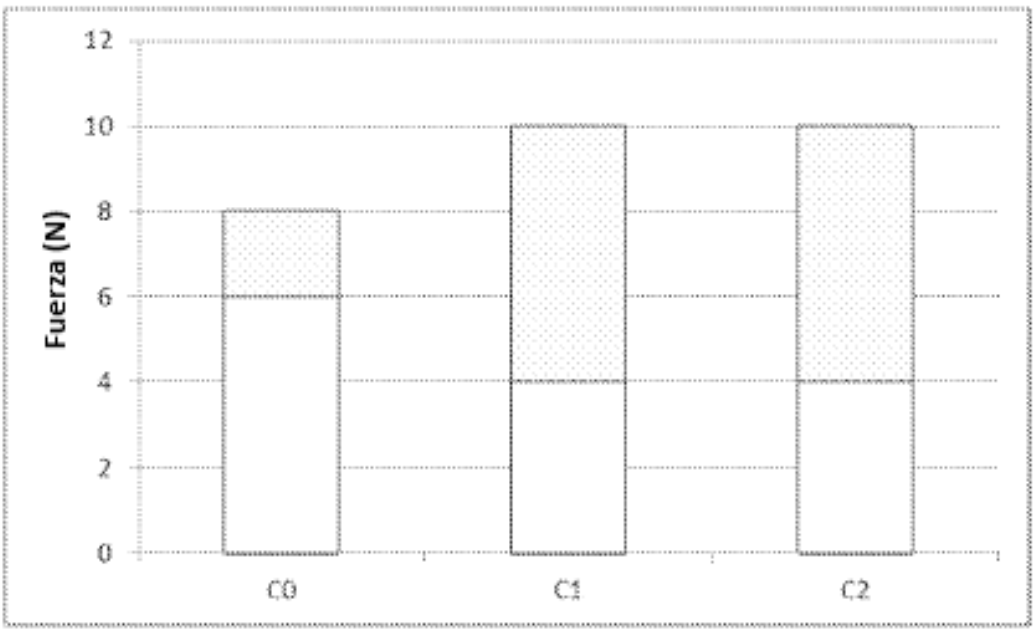


FIG 3