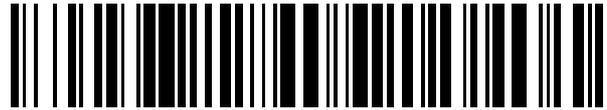


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 872**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/00** (2006.01)

**B60J 1/00** (2006.01)

**B60J 1/02** (2006.01)

**C03C 17/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2016 PCT/FR2016/052208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2016 E 16775789 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3347320**

54 Título: **Acrilamiento de vehículo de transporte con recubrimiento repelente al agua y anti-polvo asociado con un dispositivo de detección**

30 Prioridad:

**07.09.2015 FR 1558264**

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

**08.09.2020**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**BRUDIEU, BARBARA;  
GUILLEMOT, FRANÇOIS y  
TEISSEIRE, JÉRÉMIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 781 872 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**

Acrilamiento de vehículo de transporte con recubrimiento repelente al agua y anti-polvo asociado con un dispositivo de detección

5 La invención se refiere a un acristalamiento de vehículo de transporte a través del cual funciona un dispositivo de detección tal como una cámara de seguridad/detección de obstáculos/anti-colisión o similar, colocado en el interior del vehículo, en particular sobre la cara del acristalamiento.

10 Los inventores han buscado cómo garantizar una limpieza máxima y duradera de la cara del acristalamiento destinada a ser expuesta a la atmósfera exterior, en su zona opuesta al dispositivo de detección. Han buscado sistemas funcionales con propiedades repelentes del agua (baja histéresis, es decir una pequeña diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso de una gota de agua sobre el sustrato inclinado, y ángulo de alto contacto) gracias a un recubrimiento hidrófobo perfectamente plano. Por lo tanto, el objetivo es la obtención de un acristalamiento con una transparencia alta y duradera, en cuya superficie exterior se deslizan los líquidos como el agua, lo que implica propiedades antipolvo y antivaho.

15 Este fin se logra por la invención que tiene como objetivo un acristalamiento de vehículo de transporte que comprende, sobre su superficie destinada a ser expuesta a la atmósfera exterior, al menos en una zona no barrida por los limpiaparabrisas, una capa de sílice de 0,1 a 20 µm de espesor, en la que de 50 a 90 % del volumen consiste en poros abiertos de 20 a 300 nm distribuidos de forma homogénea en todo el espesor de la capa, y que casi en su totalidad están conectados unos con otros, la superficie externa e interna de la capa se funcionaliza mediante un compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo, y después se satura con un aceite hidrófobo que impregna la capa porosa  
20 de detección tal como una cámara de seguridad/detección de obstáculos/anti-colisión, o similar, se coloca en el interior del vehículo, en particular sobre la cara del acristalamiento y el aceite hidrófobo se elige entre los descritos en la reivindicación 1.

Por "superficie interna" de la capa, se entiende aquí la superficie de los poros.

25 El aceite hidrófobo impregna la capa porosa de sílice y forma una película en la superficie de ésta gracias a la afinidad (enlaces no covalentes) con el compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo injertado en la superficie de los poros (este injerto modifica la tensión de superficie (interna y externa) de la capa de sílice). Esto lleva a una capa plana hidrófoba de naturaleza líquida y/o semi-líquida semi-sólida. La capa porosa permite tener un mantenimiento duradero del aceite hidrófobo gracias a su impregnación en la capa porosa (un aceite hidrófobo sobre vidrio no es tan eficaz en lo que respecta a la propiedad deslizante).  
30

De manera sorprendente, el recubrimiento complejo del acristalamiento de la invención es duradero y compatible con las exigentes condiciones de uso de un parabrisas de vehículo automóvil, por ejemplo, asegurando la sostenibilidad del funcionamiento óptimo de una cámara de detección de obstáculos o similar.

35 La superficie externa del acristalamiento tiene excelentes propiedades de deslizamiento del agua así como de evacuación de polvo por el deslizamiento del agua, y antivaho.

La fabricación del recubrimiento complejo según la invención se puede llevar a cabo sobre grandes superficies, y sus parámetros tales como fracción de volumen de poros, adhesión, son fácilmente controlables.

Según otras características, de las que son solamente preferidas algunas, del acristalamiento de la invención:

- 40 - la capa es de sílice; la capa porosa está hecha de sílice y preferiblemente es no rugosa, tiene un índice de refracción bajo (de aproximadamente 1,15 a 1,30 a una longitud de onda de 600 nm) lo que permite tener un sistema transparente sobre vidrio (sin difracción ni difusión de la luz);
- al menos el 50 % del volumen de la capa consiste en poros;
- preferiblemente como máximo el 80 % del volumen de la capa consiste en poros;
- 45 - las dimensiones de los poros son preferiblemente al menos 30, preferiblemente 40 y en particular preferiblemente 50 nm;
- las dimensiones de los poros son preferiblemente como máximo 200 nm;
- el aceite hidrófobo se elige entre los hidrocarburos perfluorados o las siliconas orgánicas, por ejemplo, elastómeros; los perfluoropoliéteres, perfluoroalquiléteres y perfluorocicloéteres, perfluoroalquilaminas terciarias; perfluoroalquilsulfuros y perfluoroalquilsulfóxidos, perfluoroalquilsulfonatos y sus productos de oxidación; ácidos carboxílicos perfluorados; ácidos sulfónicos y fosfónicos fluorados; silanos fluorados, solos o en mezcla de varios  
50 de ellos.

La invención tiene también por objetivo un procedimiento de fabricación de un acristalamiento tal como se ha descrito

anteriormente, caracterizado porque comprende las operaciones que consisten sucesivamente en:

- depositar sobre un sustrato de vidrio una composición líquida de agente porógeno y de precursor o precursores de sílice;
- 5 - calcinar el conjunto obtenido para eliminar el agente porógeno y formar una capa porosa condensada sobre el sustrato;
- injertar en la superficie externa e interna de la capa porosa un compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo, después
- verter un aceite hidrófobo de los descritos anteriormente, en exceso sobre el sustrato mantenido inclinado para evacuar el exceso de aceite del sustrato.

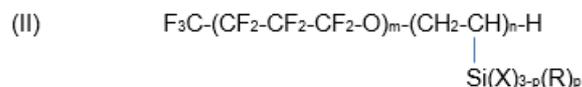
10 Según las características preferidas de este procedimiento:

- los precursores de sílice utilizados de manera conjunta son el glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y el tetraetoxisilano (TEOS); la utilización de GLYMO como precursor permite obtener capas relativamente espesas (espesores superiores a 1,5  $\mu\text{m}$ ) exentas de fisuras con un volumen de poros relativamente alto, superior al 50 %;
- 15 - el agente porógeno se elige entre un látex de partículas acrílicas tales como polimetilmetacrilato (PMMA), o una emulsión de polímero met(acrílico);
- la composición líquida de agente porógeno y de precursor o precursores de sílice se deposita sobre el sustrato mediante rodillo, pulverización, inmersión, serigrafía (con ajuste de la reología) u impresión por ejemplo por chorro de tinta;
- 20 - el compuesto con función de perfluoroalquilo tiene por fórmula general

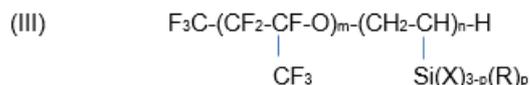


en la que

- $m = 0$  a 15, preferiblemente 5 a 11 y en particular preferiblemente como máximo 9;
  - $n = 1$  a 5, preferiblemente  $n = 2$ ;
  - 25 -  $p = 0, 1$  o 2, preferiblemente 0 o 1 y en particular preferiblemente 0;
  - R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y
  - X representa un grupo hidrolizable tal como hidroxilo o alcoxi, en particular etoxi, metoxi o halogenuro;
- o consiste en un perfluoropolietersilano del tipo representado por la fórmula general



30 o por la fórmula general



en las cuales:

- $m = 2$  a 30
  - $n = 1$  a 3, preferiblemente  $n = 1$
  - 35 -  $p = 0, 1$  o 2, preferiblemente 0 o 1 y en particular preferiblemente 0;
  - R es un grupo alquilo o un átomo de hidrogeno; y
  - X es un grupo hidrolizable tal como hidroxilo o alcoxi y en particular etoxi, metoxi o halogenuro;
- o incluso consiste en un perfluoropoliéter que lleva un grupo alcoxisilano en dos extremos, especialmente tal como

el comercializado bajo la marca registrada Fluorolink® por la compañía Solvay;

- previamente al injerto del compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo, la superficie externa e interna de la capa porosa es hidrófila, y el precursor de injerto con función de perfluoroalquilo o alquilo se hidroliza para que se condense con la superficie de la capa para obtener el injerto.

5 Otro objetivo de la invención consiste en la aplicación de un acristalamiento tal como el descrito anteriormente, como parabrisas de un vehículo de transporte terrestre, especialmente automóvil o ferroviario, aéreo o acuático.

Se entenderá mejor la invención a la vista del siguiente ejemplo de realización.

### Ejemplo

10 Se prepara una solución de glicidoxipropilmetoxisilano (GLYMO) mezclando 10 g de GLYMO y 2,25 g de solución de HCl a pH=2 con agitación a temperatura ambiente durante 2 h aproximadamente.

Se prepara una solución de tetraetoxisilano (TEOS) mezclando 4 g de TEOS y 6 g de solución de HCl a pH=2 con agitación a temperatura ambiente durante 2 h aproximadamente.

Se prepara un sol GLYMO-TEOS mezclando 1 parte de solución de GLYMO con 2 partes de solución de TEOS (en peso).

15 Se prepara la solución a depositar mezclando 0,98 g de sol GLYMO-TEOS preparado anteriormente, 0,59 g de emulsión de polímero metacrílico comercializada con el nombre registrado NeoCryl® XK-52 por la compañía DSM, 3,4 g de solución de HCl a pH = 2, y 0,5 % en peso de tensioactivo fluorado comercializado con la marca registrada Novec® FC-4430 por la compañía 3M.

20 Esta solución se deposita mediante rodillo sobre una muestra de vidrio flotado silicosodocálcico de 10 cm x 10 cm y 4 mm de espesor.

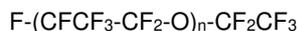
La muestra se calcina a 450 °C durante... con el fin de degradar el agente porógeno (NeoCryl® XK-52). Se obtiene una capa de sílice porosa condensada de 1,7 µm de espesor exenta de fisuras o grietas, de 60 % de porosidad, con poros de 60 nm que están casi todos conectados unos con otros en todo el espesor del recubrimiento.

25 Se prepara a continuación una mezcla de 213 µl de 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltetoxisilano (denominado en lo sucesivo SiF7) que responde a la fórmula  $F_3C-(CF_2)_7-(CH_2)_2-Si(OC_2H_5)_3$ , 9 g de isopropanol (IPA) y 1 g de HCl 0,1 N. Esta mezcla tiene un pH=1. Se hidroliza SiF7 en esta mezcla, es decir cada uno de los tres grupos etoxi es reemplazado por un grupo hidroxilo OH.

30 La superficie de la capa de sílice porosa condensada preparada anteriormente se hace hidrófila mediante un tratamiento con UV-ozono durante 60 minutos a 50 °C, después la mezcla de SiF7 hidrolizado preparada anteriormente se aplica con un trapo (es decir se deposita por medio de un trapo empapado) en la superficie de la capa porosa hidrófila para que los grupos Si-OH del SiF7 se condensen con los de la capa porosa formando enlaces Si-O-Si. En lugar de un trapo, también se puede emplear una pulverización para depositar la mezcla de SiF7 hidrolizada.

La mezcla se recuece a continuación a 150 °C durante 30 a 60 minutos.

35 Sobre la capa porosa funcionalizada así con SiF7, se vierte en exceso un aceite de perfluoropoliéter que responde a la fórmula:



con n comprendido entre 10 y 60,

viscosidad 12,6 cP,

40 comercializado por la compañía Du Pont bajo la marca registrada Krytox GL 100 ®. La muestra se mantiene inclinada para eliminar el exceso de aceite del sustrato. La cantidad de aceite retenida por éste es al menos igual a 0,5 ml/cm<sup>2</sup>.

Una gota de agua sobre la superficie del recubrimiento que consiste en la capa porosa + SiF7 + Krytox®, no se extiende y se desliza incluso cuando la muestra es plana. El recubrimiento es hidrófobo y el líquido fluorado. Inmiscible en agua impide cualquier captura de la gota por la fuerza capilar. Una ligera inclinación (5°) es suficiente para que la gota se deslice fuera de la muestra sin dejar rastro.

45 El recubrimiento deslizante es duradero en dos puntos:

- El aceite fluorado permanece mucho tiempo impregnado en la capa porosa aunque sea fluido y aunque sea arrastrado sin duda en pequeña cantidad por las gotas de agua que se deslizan en la superficie. Un volumen de agua de 200 ml vertido gota a gota en un mismo punto de la superficie de la muestra no disminuye las propiedades deslizantes.

- Una limpieza del recubrimiento o una utilización durante mucho tiempo implica una retirada gradual del aceite. Sin embargo, éste se puede volver a aplicar fácilmente en la superficie de la muestra (recubierta con la capa porosa funcionalizada con restos de aceite) para permitir que recupere las características equivalentes a la primera utilización.

5 Por otra parte, esta propiedad deslizante confiere al recubrimiento funciones antipolvo y anticongelante.

El recubrimiento deslizante con una capa macroporosa es muy interesante para el acristalamiento donde se requiere transparencia y donde se desean funcionalidades anti-trazas, antipolvo y/o anticongelante. Es particularmente interesante, en el marco de la invención, para recubrir la zona del parabrisas de los automóviles detrás de la cual se encuentra la cámara de detección de obstáculos (cada vez más utilizada por los fabricantes de automóviles) o

10 equivalente.

## REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento de vehículo de transporte que comprende, sobre su superficie destinada a ser expuesta a la atmósfera exterior, al menos en una zona no barrida por los limpiaparabrisas, una capa de sílice de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$  de espesor, en la que de 50 a 90 % del volumen consiste en poros abiertos de 20 a 300 nm, distribuidos de forma homogénea en todo el espesor de la capa, y que casi en su totalidad están conectados unos con otros, en el cual la superficie interna de la capa se define como la superficie de los poros, la superficie externa e interna de la capa se funcionaliza mediante un compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo, después se satura con un aceite hidrófobo que impregna la capa porosa funcionalizada y forma una película en la superficie de ésta, dicha al menos una zona que es opuesta a un dispositivo de detección tal como una cámara de seguridad/detección de obstáculos/anti-colisión, o similar, se coloca en el interior del vehículo, en particular sobre la cara del acristalamiento, el aceite hidrófobo se elige entre los hidrocarburos perfluorados o las siliconas orgánicas, por ejemplo elastómeros; los perfluoropoliéteres, perfluoroalquiléteres y perfluorocicloéteres, perfluoroalquilaminas terciarias; perfluoroalquilsulfuros y perfluoroalquilsulfóxidos, perfluoroalquilsosinas y sus productos de oxidación; ácidos carboxílicos perfluorados; ácidos sulfónicos y fosfónicos fluorados; silanos fluorados, solos o en mezcla de varios de ellos.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como máximo el 80 % del volumen de la capa consiste en poros.
3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las dimensiones de los poros son al menos 30, preferiblemente 40 y en particular preferiblemente 50 nm.
4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las dimensiones de los poros son como máximo 200 nm
5. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las operaciones que consisten sucesivamente en:
- depositar sobre un sustrato de vidrio una composición líquida de agente porógeno y de precursor o precursores de sílice;
  - calcinar el conjunto obtenido para eliminar el agente porógeno y formar una capa porosa condensada sobre el sustrato;
  - injertar en la superficie externa e interna de la capa porosa un compuesto con función de perfluoroalquilo o alquilo, siendo definida la superficie interna de la capa como la superficie de los poros, después
  - verter un aceite hidrófobo en exceso sobre el sustrato mantenido inclinado para evacuar el exceso de aceite del sustrato, el aceite hidrófobo se elige entre los hidrocarburos perfluorados o las siliconas orgánicas, por ejemplo elastómeros; los perfluoropoliéteres, perfluoroalquiléteres y perfluorocicloéteres, perfluoroalquilaminas terciarias; perfluoroalquilsulfuros y perfluoroalquilsulfóxidos, perfluoroalquilsosinas y sus productos de oxidación; ácidos carboxílicos perfluorados; ácidos sulfónicos y fosfónicos fluorados; silanos fluorados, solos o en mezcla de varios de ellos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los precursores de sílice utilizados de manera conjunta son el glicidoxipropiltrimetoxisilano y el tetraetoxisilano.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el agente porógeno se elige entre un látex de partículas acrílicas, tales como polimetilmetacrilato; o una emulsión de polímero met(acrílico).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la composición líquida de agente porógeno y de precursor o precursores de sílice se deposita sobre el sustrato mediante rodillo, pulverización, inmersión, serigrafía (con ajuste de la reología) o impresión por chorro de tinta.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el perfluoroalquilsilano tiene por fórmula general:
- $$(I) \quad \text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_m-(\text{CH}_2)_n-\text{SiX}_{3-p}\text{R}_p$$
- en la que
- $m = 0$  a 15, preferiblemente 5 a 11 y en particular preferiblemente como máximo 9;
  - $n = 1$  a 5, preferiblemente  $n = 2$ ;
  - $p = 0, 1$  o 2, preferiblemente 0 o 1 y en particular preferiblemente 0;
  - R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno; y

