

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

El Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		9-4-79

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
895.527	11-4-78	EE.UU.
895.528	11-4-78	" "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D 5/04	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA IMPARTIR CARACTER HIDROFILO A UN SUSTRATO QUE TIENE UNA SUPERFICIE SILICEA"		
71 SOLICITANTE (S)		(USSN. 895.527 & 895.528 File 914634)
MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América.		
72 INVENTOR (ES)		
Bruce Allen Langager, Boyd Reid Beck, Frank Thomas Sher y George Van Dyke Tiers.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 71.476)

La presente invención se refiere a un procedimiento para impartir carácter hidrófilo duradero a superficies silíceas utilizando compuestos de sulfonato-organosilanol.

Aunque se han sugerido con anterioridad diversos materiales para uso en impartir carácter hidrófilo a diversos sustratos, tales materiales han sido menos que deseables por una u otra razón. Por ejemplo, los tensioactivos aniónicos y no iónicos comunes, tales como oleato de trietanolamino, laurilsulfato sódico, dodecylbencenosulfonato sódico, polioxialcohilensorbita, no eran satisfactorios porque no impartían carácter hidrófilo duradero o propiedades antiva-
ho a las superficies tratadas. En consecuencia, para ser eficaces tenían que volver a ser aplicados a las superficies a intervalos frecuentes.

Otro tipo de tensioactivo que se sugirió para uso en impartir propiedades hidrófilas era un terpolímero de dimetilsilicona, polióxido de etileno y polióxido de propileno. Este material, descrito en la patente de los EE.UU. 3.337.351, tampoco pudo impartir carácter hidrófilo duradero a los sustratos.

Se conocen también otros tipos de agentes tensioactivos. Así, la patente de los EE.UU. 3.187.033 expone materiales que contienen grupos sulfo con unión S-C, y que presentan propiedades físicas y químicas similares a los jabones. Así, presentan sustanciales capacidades de disminución de la tensión superficial.

La patente de los EE.UU. 3.507.897 describe agentes tensioactivos de siloxano en medios acuosos. Estas soluciones tienen preferiblemente un pH de 5 a 8, de manera que los siloxanos no se degradan. Se dice que los siloxanos presen-

tan excelentes capacidades de disminución de la tensión superficial.

5 La patente de los EE.UU. 3.328.449 describe materiales de silano y siloxano de funcionalidad orgánica, sulfopropilados, que son útiles como detergentes, resinas intercambiadoras de iones, agentes humectantes, agentes antiestáticos y catalizadores de polimerización para siloxanos. Se pueden disponer en forma de solución. Entre los disolventes adecuados se incluye el agua. Sin embargo, los disolventes
10 no han de reaccionar con el soluto. No hay discusión de soluciones acuosas estables de sulfonato-organosilanoles ni de superficies silíceas hechas hidrófilas por tratamiento con ellos.

15 La patente de los EE.UU. 3.455.877 describe epóxidos de organosilicio en los que el grupo epóxido (o el radical que contiene el grupo epóxido) está unido a silicio por una unión Si-C. Estos materiales son útiles como emulgentes, plastificantes, lubricantes, etc. También son útiles para preparar sulfonatos sódicos hidroxílicos haciendo reaccionar los epóxidos con sulfito sódico. No hay discusión de la
20 preparación de soluciones acuosas estables de tales compuestos, ni de hacer a superficies duraderamente hidrófilas poniendo en contacto tales composiciones con superficies silíceas.

25 La presente invención proporciona compuestos, soluciones acuosas, composiciones y métodos que son útiles en impartir carácter hidrófilo duradero a superficies silíceas, así como las propias superficies duraderamente hidrófilas. La presente invención es particularmente útil cuando se desea o requiere fácil eliminación de grasa y cera de superfi
30

cies silíceas.

Así, los compuestos, composiciones (tales como solu-
ciones acuosas) y métodos de la presente invención se pue-
den usar para impartir carácter hidrófilo duradero a una am-
5 plia variedad de sustratos que tienen superficies silíceas
con puntos de SiOH próximamente adyacentes. Entre los ejem-
plos de tales superficies se incluyen el vidrio de ventanas,
vidrio de espejos, vidrio de borosilicato, vidrio al plomo,
sílice fundida, vidrio sódico, cerámica vitrificada y tejas
10 cerámicas, aislamientos eléctricos cerámicos, cerámica deco-
rativa, porcelana, china, porcelana fosfatada, cuarzo natu-
ral, granito, feldespato, berilo, obsidiana, hierro esmalta-
do y ágata. Además, las superficies polímeras y no políme-
ras que han sido revestidas en fase vapor con un óxido de -
15 silicio de fórmula $(\text{SiO}_2)_x$, donde x es 1 a 2 (a menudo deno-
minado "monóxido de silicio"), se pueden hacer hidrófilas -
según la presente invención. Son ejemplos de superficies po-
límeras que se pueden tratar con óxido de silicio y hacer -
luego hidrófilas el poliéster, policarbonato, poli(cloruro
20 de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vini-
lideno), poliimida, resina fenólica, polietileno, nylon, po-
liestireno, polipropileno, acetato-butirato de celulosa, po-
limetacrilato de metilo, etc. Son ejemplos de superficies -
no polímeras que se pueden tratar con dicho óxido de sili-
25 cio, y hacer luego hidrófilas, la mica, aluminio, acero, su-
perficie pintadas, etc.

Las superficies silíceas tratadas según la presente
invención no se convierten en repulsoras de grasa o cera, es
decir, no se hacen oleóforas. En consecuencia, se pueden -
30 unir grasas y ceras a las superficies tratadas. Sin embargo,

las superficies tratadas se convierten en fácilmente limpiables, de manera que la grasa y cera se pueden eliminar de ellas por simple aclarado con agua sola, aunque en algunos casos también puede ser útil un frotamiento muy ligero.

5 Debido a que la presente invención comunica un carácter hidrófilo duradero a superficies silíceas, tales superficies se pueden limpiar fácilmente incluso después de haber sido con anterioridad repetidamente ensuciadas o marcadas con grasa o cera y luego limpiadas. Además, las superficies tratadas según la presente invención son sustancialmente más fáciles de limpiar que las superficies que no han sido tratadas así.

10 Son ejemplos de grasas y ceras de las que se ha hallado que se pueden eliminar fácilmente de las superficies tratadas según la presente invención la mantequilla, margarina, manteca, sebo natural (aceite de la piel), sebo artificial, aceites de motor, grasas de motor, cera de parafina y marcas de lápiz de cera. También se pueden eliminar fácilmente de estas superficies aún otras sustancias, tales como

15 adhesivos a base de elastómeros, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos termoplásticos (solubles en disolventes), adhesivos termoendurecibles, adhesivos epoxídicos y adhesivos a base de silicio.

20 Preferiblemente, los compuestos de sulfonato-organo silanol se disponen en soluciones acuosas. Sorprendentemente, tales soluciones son estables durante largos periodos de tiempo, incluso a concentraciones relativamente altas de los compuestos de sulfonato-organosilanol, es decir, hasta 10% a 15% en peso. Así, la actividad de tratamiento de las

25 soluciones se conserva, y no se forma en ellas precipitado

30

por almacenamiento prolongado. Además, tales soluciones se pueden disponer a diversas concentraciones de los compuestos de sulfonato-organosilanol. En consecuencia, las soluciones se pueden disponer en forma concentrada para almacenamiento o transporte, que luego se puede diluir para uso.

Además, las soluciones acuosas preferidas proporcionan revestimientos antivaho, finos y duraderos, sobre superficies silíceas. Esto significa que las gotitas individuales de agua no se formarán ni permanecerán sobre superficies tratadas con dichas soluciones (las superficies tratadas no se empañan) pese a repetidas exposiciones a condiciones de gran humedad.

Sorprendentemente, los anteriores resultados se consiguen aunque los compuestos de sulfonato-organosilanol no presenten características típicas de tensioactivo. Así, estos compuestos no afectan significativamente a la tensión superficial de los medios acuosos.

Según la presente invención se proporcionan nuevos compuestos de sulfonato-organosilicio (a veces denominados en lo sucesivo sulfonato-silanoles) que tienen al menos un sustituyente sulfonato orgánico, donde el tanto por ciento en peso de oxígeno en el compuesto es al menos 30%, y donde el tanto por ciento en peso de silicio en el compuesto no es mayor que 15%, tomándose dichos tantos por ciento con referencia a la forma ácida exenta de agua del compuesto.

Según se usa aquí, la forma ácida del compuesto de silanol se refiere a un compuesto que tiene un sustituyente sulfonado de fórmula $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$. Todas las determinaciones de tanto por ciento, respecto a oxígeno y silicio, se calculan en relación a esta forma, aunque el compuesto en discusión

esté o no esté por sí mismo en forma ácida, o esté presente en un disolvente acuoso y/o como sal del ácido.

Se proporcionan dos tipos de nuevos sulfonato-silanolos. Son los ácidos organosilanol-sulfónicos y las sales de ácido organosilanolato-sulfónico (cada uno de los cuales se describe más completamente en lo que sigue).

También se proporcionan en el presente invento nuevas soluciones acuosas de los compuestos de sulfonato-organosilanol. Entre estas soluciones acuosas se incluyen soluciones de los nuevos organosilanol-ácidos sulfónicos y sales de organosilanolato ácido sulfónico, además de soluciones de las sales de organosilanol-ácido sulfónico conocidas. Según se usa en esta memoria, la expresión "soluciones acuosas" se refiere a soluciones en las que hay agua presente. Tales soluciones y composiciones pueden emplear agua como único disolvente, o pueden emplear combinaciones de agua y disolventes orgánicos tales como alcohol y acetona. Además, en las combinaciones se pueden incluir cantidades sustanciales de los disolventes orgánicos.

Aún más, se proporcionan nuevas composiciones acuosas que comprenden el compuesto de sulfonato-organosilanol y un material abrasivo. Estas composiciones limpian, activan y hacen a las superficies silíceas duraderamente hidrófilas en una etapa.

Aún más, se proporcionan artículos que comprenden una superficie silícea que tiene una capa orgánica duraderamente hidrófila unida a ella. También se proporciona un procedimiento para hacer duraderamente hidrófilas a las superficies silíceas.

Los compuestos de sulfonato-organosilanol de la in-

vención se pueden preparar convirtiendo el correspondiente silano orgánico precursor en el organosilanolato o la sal de organosilanol-ácido sulfónico, seguido por subsiguiente conversión al producto deseado.

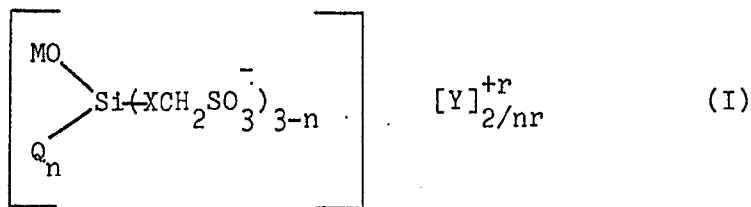
5 Los materiales de silano precursores que son útiles para preparar los compuestos y soluciones de la presente invención tienen un grupo funcional reactivo en el grupo orgánico, y de uno a tres grupos hidrolizables en el átomo de silicio. Un ejemplo de un tipo útil de silano precursor es
10 uno que lleva un grupo epóxido en el grupo orgánico. Este material se puede convertir en la sal de organosilanolato-ácido sulfónico haciendo reaccionar una solución del mismo en alcohol o agua, con una solución acuosa de un sulfito alcalino. La sal silanolato se puede convertir en el organosilanol-ácido sulfónico pasando la solución de silanolato a
15 través de una resina intercambiadora de iones ácida, tal como Amberlite ^(R) IR-120 (forma ácida), disponible de Rohm and Haas Company. Tanto la sal silanolato como el ácido sulfónico se pueden convertir a la sal de organosilanol-ácido sulfónico, de pH neutro, por ejemplo reneutralizando con la
20 forma ácida.

Un ejemplo de otro tipo de silano precursor útil es uno que tiene insaturación etilénica en el grupo orgánico. Este tipo de material se puede convertir en la sal de organosilanol-ácido sulfónico haciendo reaccionar una solución
25 alcohólica del mismo con una solución acuosa de un bisulfito alcalino. La sal de ácido sulfónico resultante se puede convertir en el correspondiente organosilanol-ácido sulfónico pasando la solución de sal de silanol-ácido sulfónico a
30 través de una resina intercambiadora de iones ácida. Alter-

nativamente, la sal de organosilanol-ácido sulfónico se puede convertir en la sal de organosilanolato-ácido sulfónico por tratamiento de la solución de sal de organosilanol-ácido sulfónico con una base apropiada.

5 Aún otro ejemplo de un tipo útil de silano precursor es uno que lleva un grupo tiol (mercapto) en el grupo orgánico. Este material se puede convertir en la correspondiente sal de organosilanol-ácido sulfónico oxidando una solución del silano precursor en acetona con una solución acuosa de permanganato potásico. La sal resultante de silanol-ácido sulfónico se puede convertir luego en el correspondiente organosilanol-ácido sulfónico haciendo pasar la solución de la sal a través de una resina intercambiadora de iones ácida. Alternativamente, la sal de silanol-ácido sulfónico se puede convertir en la correspondiente sal de organosilanolato-ácido sulfónico haciéndola reaccionar con una base apropiada.

10 Los compuestos de sulfonato-organosilanol usados en las soluciones y composiciones de la presente invención tienen la fórmula:



25 donde Q se elige entre hidroxilo, grupos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

30 M se elige entre hidrógeno, metales alcalinos y cationes orgánicos de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que 150 y un pK_a mayor que 11;

X es un grupo de unión orgánico;

Y se elige entre hidrógeno, metales alcalino-térreos (tales como magnesio, calcio), cationes orgánicos de bases débiles protónicas que tienen un peso molecular medio menor que 200 y un pK_a mayor que 11 (tales como 4-aminopiridina, 2-metoxietilamina, bencilamina, 2,4-dimetilimidazol, 3-(2-etoxi-(2-etoxi)7-propilamina), metales alcalinos y cationes orgánicos de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que 150 y un pK_a mayor que 11 (tal como $^+N(CH_3)_4$, $^+N(CH_2CH_3)_4$), siempre que M sea hidrógeno cuando Y se elige entre hidrógeno, metales alcalino-térreos y cationes orgánicos de dichas bases débiles protónicas;

n es igual a la valencia de Y; y
n es 1 o 2.

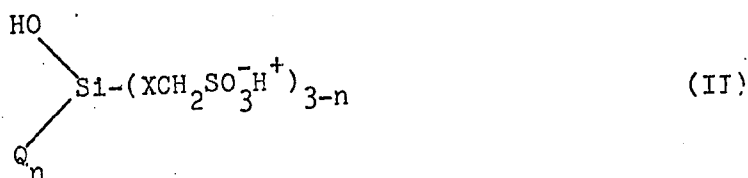
El tanto por ciento en peso de oxígeno en estos compuestos es al menos 30%, y preferiblemente al menos 40%. Más preferiblemente, está comprendido entre 45% y 55%. El tanto por ciento en peso de silicio en estos compuestos no es mayor que 15%. Cada uno de estos tantos por ciento se basa en el peso del compuesto en la forma de ácido exenta de agua.

El grupo X orgánico de unión se elige preferiblemente entre grupos alcohileno, grupos cicloalcohileno, grupos cicloalcohileno sustituidos con alcoholo, grupos alcohileno sustituidos con hidroxilo, grupos mono-oxa alcohileno sustituidos con hidroxilo, grupos hidrocarburo divalente que tienen sustitución de esqueleto mono-oxa, grupos hidrocarburo divalente que tienen sustitución de esqueleto mono-tia, grupos hidrocarburo divalente que tienen sustitución de esqueleto

monooxa-tia, grupos hidrocarburo divalente que tienen susti-
 tución de esqueleto dioxo-tia, grupos arileno, grupos aril-
 alcoholeno, grupos alcoholilarileno y grupos alcoholilarileno -
 sustituido. Más preferiblemente, X se elige entre grupos -
 5 alcoholeno, grupos alcoholeno sustituidos con hidroxí y gru-
 pos mono-oxa alcoholeno sustituidos con hidroxí.

Los nuevos organosilanol-ácidos sulfónicos represen-
 tan una clase de compuestos dentro del ámbito de la fórmula
 I. Tienen la fórmula:

10



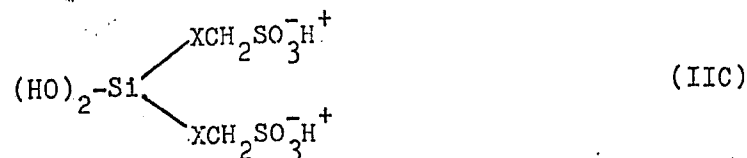
donde Q, X y n son, cada uno, según se ha descrito antes. -

15

Son ejemplos de organosilanol-ácidos sulfónicos de fórmula
 II:



20

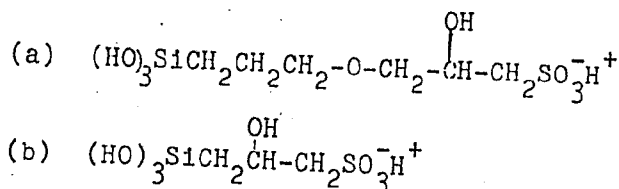


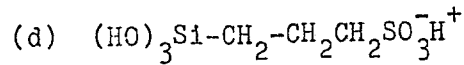
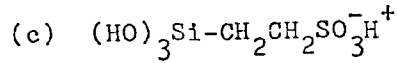
25

En estas fórmulas X es según se ha descrito antes, y Q' es
 un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

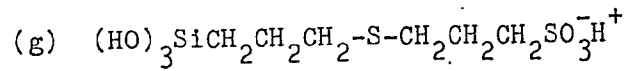
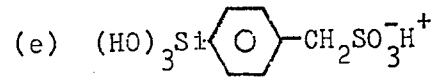
Entre los compuestos representativos de las fórmulas IIA, -
 IIB y IIC se incluyen:

30

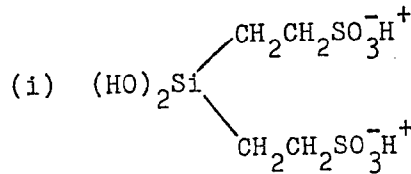
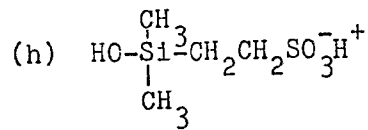




5



10



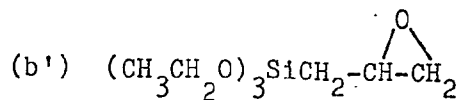
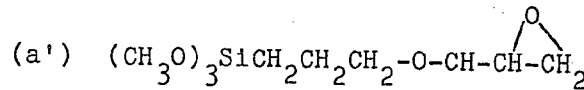
15

De los compuestos (a)-(i) se prefieren aquellos de las fórmulas (a), (c), (d) e (i). El compuesto (d) es un compuesto particularmente preferido.

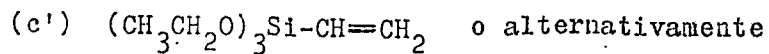
20

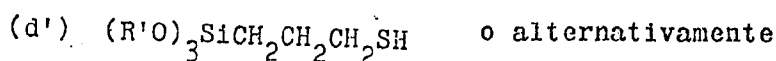
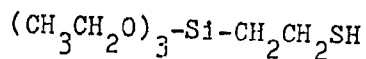
Los materiales de partida útiles en la preparación de los compuestos (a) hasta (i) son, respectivamente, como sigue:

25

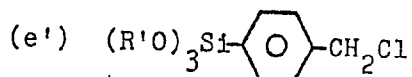
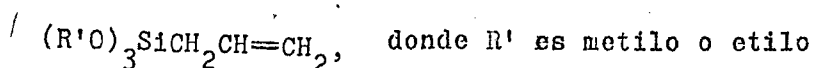


30

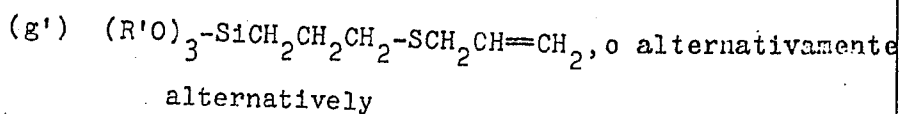
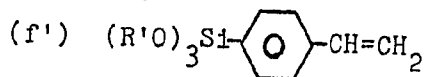




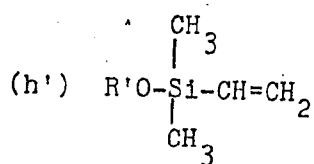
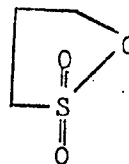
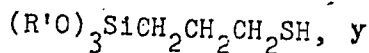
5



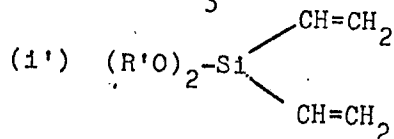
10



15



20



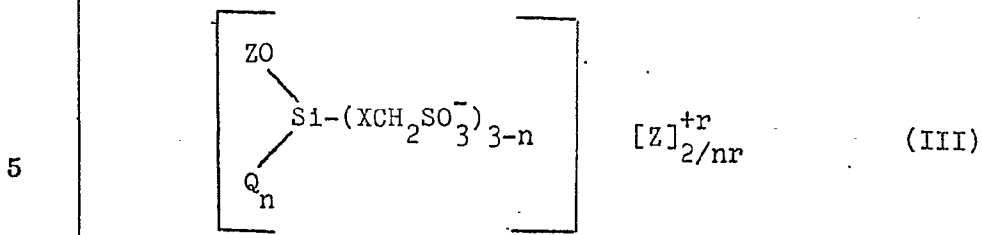
25

Las soluciones acuosas de los organosilanol-ácidos sulfónicos son ácidas. Así, tienen un pH menor que 5, preferiblemente menor que 3, y más preferiblemente comprendido entre 0,5-2,5.

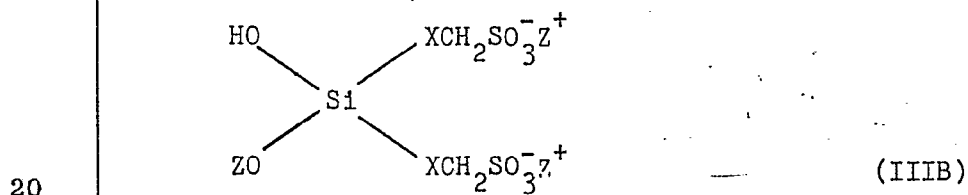
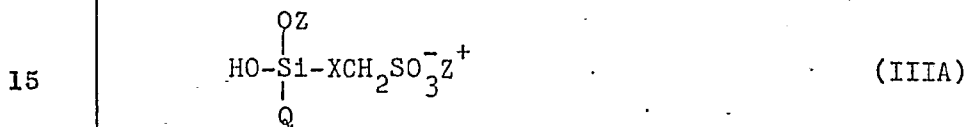
30

Las nuevas sales de organosilanolato-ácido sulfónico representan otra clase de compuestos dentro del ámbito

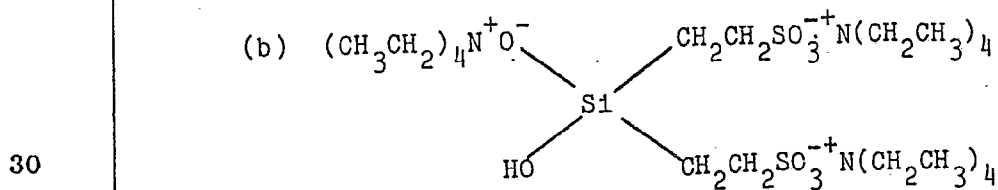
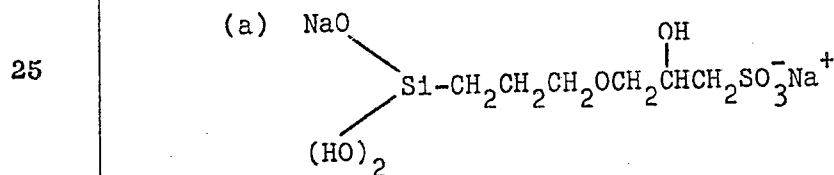
de la fórmula I. Tienen la fórmula:



10 donde Q, X, n y r son, cada uno, según se ha definido antes, y Z se elige entre metales alcalinos y cationes orgánicos - de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que 150 y un pK_a mayor que 11. Son ejemplos de sales de organosilanolato-ácido sulfónico de fórmula III:



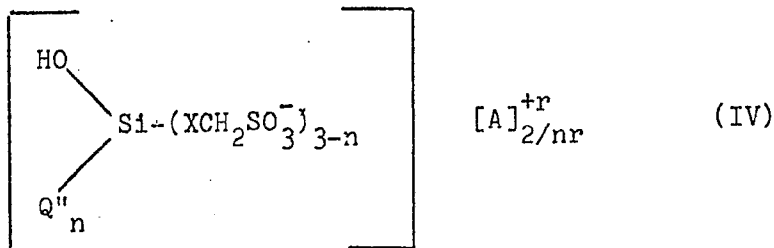
Entre los compuestos representativos de fórmulas IIIA y IIIB se incluyen:



Las soluciones acuosas de las sales de organosilanolato-ácido sulfónico son básicas. Así, tienen un pH mayor que 9, preferiblemente mayor que 10, y más preferiblemente comprendido entre 11-13.

5 Las sales de organosilanol-ácido sulfónico conocidas representan aún otra clase de compuestos dentro del ámbito de la fórmula I, que son útiles en las soluciones y composiciones acuosas de la presente invención. Tienen la fórmula:

10



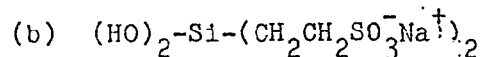
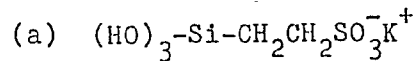
15 donde X, n y r son, cada uno según se ha descrito antes, Q'' se elige entre hidroxilo y grupos alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y A se elige entre metales alcalino-térreos, cationes orgánicos o bases débiles protónicas que tienen un peso molecular medio menor que 200 y un pK_a menor que 11, metales alcalinos y cationes orgánicos de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que 150 y un pK_a mayor que 11. Son ejemplos de sales de organosilanol-ácido sulfónico de fórmula IV:

25



30

Entre los compuestos representativos de fórmula IVA y IVB se incluyen:



5

Las soluciones acuosas de las sales de organosilanol-ácido sulfónico son neutras. Así, tienen un pH comprendido entre 5 y 9, preferiblemente entre 6 y 8.

10

Preferiblemente, las soluciones usadas para tratar las superficies silíceas tienen una concentración de los compuestos de sulfonato-silanol desecados de 1% a 3% en peso. También se pueden usar, si se desea, concentraciones menores o mayores de los sulfonato-silanoles (p.ej. 0,1% a 30% o más).

15

Las superficies silíceas se pueden hacer duraderamente hidrófilas con facilidad según la presente invención. Así, para obtener las propiedades hidrófilas se aplica a dicha superficie una solución acuosa de un compuesto de sulfonato-organosilanol, bajo condiciones suaves (10°C a 20 60°C a presión atmosférica), seguido por simple secado a temperatura ambiente (23°C). No se necesita catalizador ni agente de curado para obtener estas propiedades.

25

Las composiciones de la invención se pueden aplicar directamente a las superficies silíceas, especialmente a las superficies polímeras y no polímeras tratadas con óxido de silicio. Sin embargo, se prefiere que las superficies de vidrio y cerámicas vidriadas a tratar estén recientemente limpiadas y activadas, ya sea inmediatamente antes de o simultáneamente con la aplicación de la solución acuosa. Se ha hallado que la cantidad del compuesto de sulfona 30

to-organosilanol que se une a sustratos limpiados y activados tiende a reducirse a medida que aumenta el lapso de tiempo entre la etapa de limpieza-activación y la etapa de tratamiento. Además, tal retraso tiende también a disminuir la duración de la superficie hidrófila.

Se puede emplear una variedad de técnicas para limpiar y activar la superficie. Por ejemplo, se puede utilizar un material abrasivo (a veces denominado agente de pulido), seguido por aclarado y, usualmente, secado. Entre los ejemplos de materiales abrasivos útiles para limpiar y activar las superficies silíceas se incluyen la sílice, alúmina, talco, cuarzo, óxido de cerio y óxido de zirconio. Entre aún otros ejemplos de materiales abrasivos útiles se incluyen el carbonato cálcico, carburo de silicio y óxido de aluminio.

La superficie también se puede limpiar y activar poniéndola en contacto con materiales tales como ácido fluorhídrico, ácido crómico sulfúrico y soluciones de hidróxido sódico, de nuevo seguido por aclarado y usualmente secado.

Alternativamente, se puede incorporar en la solución acuosa un material abrasivo o de pulido, para proporcionar una composición autosuficiente que limpia, activa y hace a la superficie duraderamente hidrófila en una etapa. En este caso, la superficie se puede bruñir con un paño seco blando o aclarar con agua, para eliminar el material abrasivo tras aplicación de la solución acuosa y acondicionamiento.

Las composiciones autosuficientes de la invención proporcionan diversas ventajas. Así, como se ha indicado antes, la cantidad de compuesto de sulfonato-organosilanol que

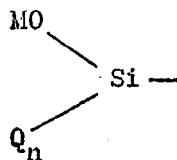
se une a la superficie silíceas, y la duración del tratamiento hidrófilo, tienden a reducirse a medida que aumenta el lapso de tiempo entre la limpieza y la etapa de tratamiento con sulfonato-silanol. Sin embargo, proporcionando una composición autosuficiente en la que la limpieza, activación y tratamiento se efectúan simultáneamente, se elimina esta desventaja .

Los materiales abrasivos utilizados en las composiciones autosuficientes de la presente invención constituyen al menos aproximadamente 1% en peso de la composición. Preferiblemente constituyen de aproximadamente 5% a 10% en peso de la composición, aunque si se desea se pueden emplear cantidades mayores (p.ej. 60%). Los materiales abrasivos útiles pueden tener una variedad de tamaños de partícula, aunque se prefiere que no sean tan grandes que sometan visiblemente a abrasión a la superficie que se esté tratando.

El material exacto usado para limpiar y activar la superficie depende algo de la naturaleza de la solución de tratamiento empleada. Así, se emplea un material abrasivo ácido cuando se utiliza un organosilanol-ácido sulfónico para hacer a una superficie duraderamente hidrófila. Se emplea un material abrasivo básico cuando se utiliza un organosilanolato. Los materiales abrasivos ácidos o básicos se pueden emplear cuando se utilizan sales de organosilanol-ácido sulfónico.

Se prefiere que la superficie tratada se deje permanecer seca durante un cierto periodo de tiempo antes de que la superficie se manche o aclare. Durante este tiempo, el compuesto de sulfonato-organosilanol interacciona con la superficie silíceas y forma una capa hidrófila duradera so-

bre ella. En este punto, la superficie tratada se puede describir como "acondicionada". Se cree que la capa hidrófila de organosilicio se forma cuando la porción



del sulfonato-silanol reacciona con puntos Si-OH disponibles sobre la superficie silíceas, formando sobre ella uniones Si-O-Si.

Las superficies tratadas se hacen eficaz y duraderamente hidrófilas dentro de un periodo de tiempo relativamente corto tras haber obtenido la sequedad. Por ejemplo, cuando se emplean los organosilanol-ácidos sulfónicos, la superficie se puede hacer duraderamente hidrófila tras tan poco como un minuto de acondicionamiento. Sin embargo, típicamente se prefiere aproximadamente 15 minutos de tiempo de acondicionamiento. Cuando se emplea la sal de organosilanolato-ácido sulfónico, la superficie del sustrato tratado se hace duraderamente hidrófila tras aproximadamente 24 horas de acondicionamiento. El grado de carácter hidrófilo de las superficies tratadas con estos materiales tiende a continuar mejorando en los primeros pocos días tras el tratamiento. Cuando se emplea la sal de organosilanol-ácido sulfónico, la superficie tratada se hace duraderamente hidrófila tras aproximadamente 2 horas de acondicionamiento. El grado de carácter hidrófilo tiende a continuar mejorando en las primeras pocas horas tras el tratamiento.

Aunque las composiciones de la invención se pueden usar para comunicar alto grado de carácter hidrófilo a una superficie, también se puede convertir la superficie hidró

fila resultante en una superficie hidrófoba mediante intercambio de iones. Es decir, la superficie hidrófila se puede aclarar o poner de otra forma en contacto con ciertos tensioactivos catiónicos, tales como aminas grasas cuaternarias, de manera que el compuesto de sulfonato-organosilanol unido a la superficie del sustrato se convierta en una sal de un catión orgánico que lleva una cola hidrófuga. El procedimiento es totalmente reversible y, por tanto, la superficie se puede convertir de nuevo a un estado muy hidrófilo (por ejemplo por tratamiento con soluciones acuosas de sal alcalina), según se desee.

Las soluciones y composiciones acuosas de la presente invención se pueden proporcionar en una variedad de viscosidades. Así, por ejemplo, la viscosidad puede variar entre la poca viscosidad del agua y una viscosidad tipo pasta. También se pueden proporcionar en forma de geles. Adicionalmente, pueden contener una variedad de otros ingredientes. Así, por ejemplo, se pueden incluir materiales abrasivos (como se ha indicado antes), tensioactivos aniónicos y detergentes, y coadyuvantes de suspensión o agentes espesantes.

Los tensioactivos aniónicos y detergentes incluidos en las soluciones y composiciones acuosas de la invención constituyen típicamente hasta 5% en peso de la composición. Preferiblemente constituyen de 0,1 a 1% en peso de la composición, aunque se puede utilizar más o menos si se desea. Entre los ejemplos representativos de tensioactivos o detergentes útiles se incluyen el dodecibencenosulfonato sódico, dodecildifenilóxidodisulfonato sódico, dodecilsulfato sódico, $C_{17}H_{35}SO_3Na$, dioctilsulfosuccinato sódico y

heptadecilsulfato sódico.

5 Los coadyuvantes de suspensión o espesantes que se pueden emplear han de ser compatibles con las soluciones acuosas y composiciones de la invención. Así, los coadyuvantes de espesamiento han de mantener al material abrasivo (cuando se utiliza) en un estado fácilmente dispersable de nuevo durante un período de tiempo extenso (por ejemplo 12 meses o más). Así, los coadyuvantes de espesamiento útiles evitan la formación de una torta dura de material abrasivo. Adicionalmente, los coadyuvantes de suspensión o espesamiento son químicamente estables en la composición acuosa. Es decir, no se degradan en ella ni afectan adversamente al comportamiento de la composición.

10

15 Los coadyuvantes de suspensión o espesamiento constituyen típicamente hasta 5% en peso de la composición. Preferiblemente constituyen de 0,1% a 1% en peso de la composición, aunque si se desea se puede emplear más o menos de tales coadyuvantes. Entre los ejemplos representativos de coadyuvantes útiles de espesamiento o suspensión se incluyen el silicato de magnesio-aluminio, sílice de humos y gomas de xantano.

20

También se pueden incluir disolventes en las soluciones y composiciones, para mejorar su estabilidad de congelación-descongelación. Típicamente constituyen hasta 40% en peso de las composiciones, y preferiblemente en el intervalo de 5-10% en peso. Entre los ejemplos representativos de disolventes útiles se incluyen los alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol y 2-propanol. También se puede usar una variedad de otros disolventes, como será evidente por esta memoria descriptiva.

25

30

La capa hidrófila obtenida por el tratamiento antes descrito es transparente, está exenta de turbidez, es delgada y duradera. Así, por ejemplo, una superficie de vidrio limpiada y activada, que haya sido tratada con una solución acuosa de la presente invención, posee cualidades ópticas comparables a las de una superficie de vidrio no tratada pero limpiada. Es decir, tanto la reflectancia como la transmisión de la superficie de vidrio tratada son esencialmente idénticas a las de la superficie de vidrio sin tratar.

Además, estas capas hidrófilas son extremadamente finas, teniendo menos de 100 nanómetros de espesor. El espesor de las capas se puede mostrar por una variedad de técnicas, tales como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA), espectroscopía de difusión de iones (EDI), espectrometría de masa iónica secundaria (EMIS), marcado radiactivo con ^{35}S y elipsometría. Estas técnicas indican que la capa hidrófila tiene menos de 100 nanómetros de espesor. Indican además que la capa corresponde a un espesor que se calcula que está en el intervalo de 1 a 2 capas moleculares del compuesto de sulfonato-organosilanol utilizado.

Se puede emplear una variedad de técnicas para demostrar lo duradero del tratamiento hidrófilo. Entre estas técnicas se incluye el uso de marcado radiactivo con ^{35}S , un ensayo de intercambio de colorante catiónico, y un ensayo de "extensión de gota de agua". Típicamente, estos ensayos se emplean en conjunción con un ensayo de "desgaste cíclico". Estas técnicas se describen ahora en más detalle.

Ensayo de marcado radiactivo con ^{35}S

Se usa ^{35}S radiactivo en un sulfito alcalino para -

preparar una solución acuosa del compuesto deseado de sulfonato-organosilanol. Esta solución se aplica a una superficie silíceica recientemente limpiada y activada, y se deja acondicionar sobre ella. Luego se aclara la superficie tratada, con agua desionizada, para eliminar cualquier compuesto de sulfonato-organosilanol marcado con radiactividad y no unido. Después se determina la radiactividad de la superficie tratada, mediante un sistema de ionización de gas con contador de flujo (disponible como modelo 186 de Nuclear Chicago Corporation).

Ensayo de intercambio de colorante catiónico

Una sección de una superficie silíceica se pone en contacto con un exceso de una solución 0,01 molar (pH 4) de un colorante catiónico (colorante azul de metileno (cloruro) U.S.P.) en agua desionizada. La solución de colorante se deja secar sobre ella y unir a la superficie de la sección. Luego se aclara la sección con agua desionizada, para eliminar cualquier colorante sin unir. El colorante unido restante se elimina luego de la superficie aclarando cuidadosamente con 3 ml de una solución al 0,5% en peso de la sal potásica de ácido perfluoro-(etilciclohexano)-sulfónico en etanol absoluto. La solución de aclarado se recoge y la concentración de colorante en ella se determina midiendo su absorbancia espectrofotométrica en una cubeta de 10 mm, a una longitud de onda de 655 nanómetros (nm). Una absorbancia alta en la solución de aclarado indica que hay alto nivel de compuesto de sulfonato-organosilicio sobre la superficie de la sección. También se puede utilizar densitometría directa para medir la unión de colorante.

Los sustratos silíceicos tratados según la presente

invención unen al menos el 50% (y preferiblemente al menos el 100%) en peso más del colorante azul de metileno, expresado como cloruro, que las respectivas superficies silíceas normales. Las superficies silíceas normales son aquellas que están limpias y equilibradas y exentas de tratamientos hidrófilos y otra materia extraña. Las superficies normales se preparan limpiando y activando la superficie, y dejándola equilibrar luego durante un periodo de 24 horas en atmósfera ambiente a temperatura ambiente. La limpieza y activación pueden implicar pulido abrasivo, tratamiento con soluciones ácidas o básicas, o tratamiento con llama (calor), seguido por aclarado con agua desionizada y cuidadoso secado a temperatura ambiente (23°C). Así, por ejemplo, la normalización se puede conseguir (i) empapando la superficie tratada en una solución de limpieza de ácido crómico/sulfúrico, a aproximadamente 23°C, durante 16 horas, (ii) aclarándola con agua desionizada, y (iii) secándola al aire a aproximadamente 23°C durante 24 horas. Este último tratamiento es especialmente adecuado para eliminar capas orgánicas hidrófilas existentes, para permitir medidas de comparación de su tratos silíceos normalizados.

Ensayo de extensión de gota de agua

Una sección de una superficie silícea a ensayar se limpia y activa con una suspensión acuosa de un material abrasivo, o se limpia, activa y hace hidrófila según la invención. La superficie tratada de forma hidrófila se deja acondicionar durante el tiempo deseado. Una gota de un microlitro (1,0 μ l) de agua desionizada se pone sobre la superficie silícea, horizontalmente orientada de forma apropiada. Luego se determina el área cubierta por la gota de agua.

Un área de cubrimiento menor que aproximadamente 10 mm^2 indica una superficie no hidrófila, mientras que un área de cubrimiento mayor que aproximadamente 10 mm^2 o más indica una superficie hidrófila (es decir, una que presenta desprendimiento de grasa y cera). A medida que aumenta el grado de carácter hidrófilo de la superficie tratada, también aumenta el área de cubrimiento. Así, un área de 12 mm^2 o más indica una superficie hidrófila que tiene fácil desprendimiento de grasa y cera, mientras que un área de 15 mm^2 o más indica una superficie que tiene buenas características antiva-

Ensayo de desgaste cíclico

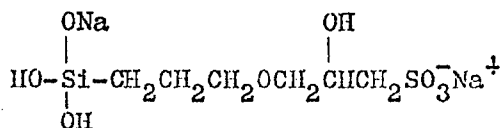
Una superficie a tratar se pone en una máquina Gardner de abrasión y aptitud para lavado en línea recta. Una masa de gasa rectilínea húmeda bajo una presión de aproximadamente 4 kilopascals, se pone sobre la superficie y se pasa repetidamente sobre ella en uno y otro sentido. Cada ciclo es igual a un paso en uno y otro sentido de la masa de gasa rectilínea.

La anterior invención se ilustra más mediante los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

Se preparó la sal de organosilanolato-ácido sulfónico:

25



Una solución que comprendía 0,5 gramos (g) de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano y 2,5 g de metanol se añadió lentamente a una solución de 0,27 g de sulfito sódico (Na_2SO_3)

30

y 5 g de agua. La mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 16 horas, y luego se diluyó con agua a 3% en peso de sólidos. Se añadió a la mezcla la reacción diluída 0,5% en peso de dodecibencenosulfonato sódico como tensioactivo, y se agitó con ella hasta uniformidad, para proporcionar una solución de tratamiento hidrófilo básica que tenía un pH de 12,8.

EJEMPLO 2

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico

10

OH

$(HO)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3^-H^+$ a partir de una solución al 8% en peso de la sal ácida del Ejemplo 1 en una mezcla de metanol/agua (2/1 en volumen). La solución se hizo pasar a través de un exceso de la forma ácida de Amberlite [®] IR-120 (una resina intercambiadora de iones disponible comercialmente de Rohm and Haas Company), proporcionando una solución que tenía un pH de 1,6. La solución se diluyó al 2% en peso de sólidos con agua desionizada, y se le añadió 0,5% en peso de dodecibencenosulfonato sódico, proporcionando la solución final de tratamiento hidrófilo.

15

20

EJEMPLO 3

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico

25

$(HO)_3SiCH_2CH_2SO_3^-H^+$. Una solución de 83,6 g de trietoxivinil silano y 1440 ml de etanol absoluto se añadió lentamente a una solución de 100 g de bisulfito sódico, 10 g de nitrato sódico, 10 g de nitrito sódico y 2200 ml de agua. Esta mezcla de reacción se agitó a aproximadamente 23°C durante tres días, y luego se hizo pasar a través de aproximadamente 800 g de Amberlite [®] IR-120 (forma ácida) como resina intercambiadora de iones. Se observó que el pH de la solución final

30

era aproximadamente 1. Allí se disolvió en la mezcla de reacción 0,5% en peso de ácido dodecibencenosulfónico, proporcionando una solución de tratamiento hidrófila ácida.

EJEMPLO 4

5 Se preparó la sal de organosilanol-ácido sulfónico $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{K}^+$. Una solución que comprendía 0,51 g (2 milimoles) de 2-mercaptoetiltriétoxissilano y 4 ml de acetona se añadió con agitación, durante un periodo de cinco minutos, a una solución, enfriada en baño de hielo, de 1,26 g
10 (8 milimoles) de permanganato potásico y 8 ml de agua destilada. Se retiró el baño de hielo y la agitación se continuó durante dos horas. Luego se disolvió en la mezcla de reacción 0,3% en peso de dodecibencenosulfonato sódico. Después se filtró la mezcla, dando una solución de tratamiento hidrófilo neutra, amarilla clara, que tenía un pH de 8.
15

Una porción de la solución se evaporó para recuperar la sal. La estructura de la sal se confirmó por espectros de resonancia magnética nuclear (rmn).

EJEMPLO 5

20 Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$. Una solución de 1,96 g (0,01 moles) de gamma-mercaptopropiltrimetoxissilano y 20 ml de acetona se añadió rápidamente a una solución de 3,16 g (0,02 moles) del permanganato potásico y 60 ml de agua. La mezcla resultante se volvió parda e inmediatamente se calentó y aumentó su pH a aproximadamente 9. Se filtró la mezcla, y el MnO_2 precipitado se lavó con agua desionizada (300 ml). Se recuperaron aproximadamente 2 g de MnO_2 seco. El filtrado se sometió a intercambio de iones como se describe en el Ejemplo
25
30 2, proporcionando una solución de tratamiento hidrófilo áci

da.

Una porción del producto se recuperó y tituló para determinar el rendimiento de ácido sulfónico en él. Se calculó que el rendimiento era 86,8%, en base a la titulación.

5

EJEMPLO 6

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}^+$. Se preparó $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ sólido según el Ejemplo 1 de la patente de los EE.UU. n.º 3.508.959. Este compuesto se hizo reaccionar con y se disolvió en agua. El producto resultante se sometió a intercambio de iones como se describe en el Ejemplo 2, dando una solución de tratamiento ácida.

10

EJEMPLO 7

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}^+)_2$. Una solución que comprendía 8,6 g (0,05 moles) de divinildietoxisilano y 200 ml de tancil absoluto se añadió gota a gota, lentamente, a una solución agitada que comprendía 15,6 g (0,15 moles) de bisulfito sódico, 1,56 g (18,4 milimoles) de nitrato sódico, 1,56 g (22,6 milimoles) de nitrito sódico y 300 ml de agua destilada. La agitación se continuó a temperatura ambiente durante 72 horas, tras lo cual la solución se sometió a intercambio de iones como se describe en el Ejemplo 2, dando una solución de tratamiento hidrófilo ácida. Se añadió a la solución 0,5% en peso de dodecilmecenosulfonato sódico.

15

20

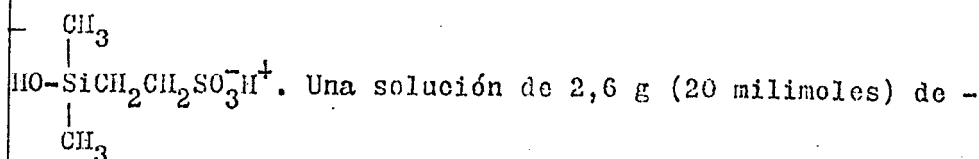
25

Antes del intercambio de iones, una porción de la solución de sal sódica se examinó usando análisis de rmn e infrarrojo (IR). Ambos confirmaron la estructura de la sal.

EJEMPLO 8

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico

30



Una solución de 2,6 g (20 milimoles) de dimetilviniletosisilano y 66 ml de etanol absoluto se añadió gota a gota a una solución agitada de 4,54 g (43,6 milimoles) de bisulfito sódico, 0,45 g (5,3 milimoles) de nitrato sódico, 0,45 g (6,5 milimoles) de nitrito sódico y 100 ml de agua destilada. La agitación se continuó a temperatura ambiente durante 96 horas, formando la sal sódica del ácido sulfónico. La solución de la sal se sometió a intercambio de iones como se describe en el Ejemplo 2, dando una solución de tratamiento hidrófilo ácida. Se disolvió en la solución 0,5% en peso de dodecilmecenosulfonato sódico.

Antes del intercambio de iones, una porción de la solución se examinó por técnicas de rnm e IR. Estos ensayos confirmaron la anterior estructura de la sal. Los cálculos también mostraron que la forma ácida exenta de agua del organosilanol-ácido sulfónico tenía 15,2% de silicio y 34,7% de oxígeno en peso.

20

EJEMPLO 9

Se preparó el organosilanol-ácido sulfónico $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$. Una solución de 2,5 g (10 milimoles) de p-clorometilfeniltrimetoxisilano y 25 ml de etanol absoluto se añadió gota a gota, lentamente, a una solución agitada de 1,26 g (10 milimoles) de sulfito sódico y 30 ml de agua destilada. La mezcla se agitó en un baño de aceite a 75°C durante dos horas, y luego a temperatura ambiente durante la noche, para producir la sal sódica. Luego se sometió la solución a intercambio de iones como se describe en el Ejemplo 2, dando una solución de tratamiento ácida. Se

30

disolvió en la solución 0,5% en peso de dodecibencenosulfonato sódico. La estructura de la forma ácida se confirmó por técnicas de rmn e IR.

EJEMPLO 10

5 Se aplicaron revestimientos finos de las soluciones de tratamiento de los Ejemplos 1-9, a sustratos separados de vidrio y cerámica vidriada que habían sido previamente limpiados y activados por fregado con una suspensión de agua y abrasivo de sílice, seguido por aclarado con agua y secado con un paño seco blando. Se usó una masa celulósica limpia para aplicar inmediatamente las soluciones de tratamiento como película fina visiblemente húmeda. Los revestimientos resultantes se acondicionaron a temperatura ambiente durante tiempos que variaban de 3 min a 3 días, y luego se ensayó el carácter hidrófilo determinando la facilidad con que se eliminaban de las superficies tratadas sustancias tales como mantequilla, sebo (aceite de la piel), sebo artificial, marcas de lápiz de cera, y cera de parafina.

10 Cada una de las composiciones proporcionó tratamientos hidrófilos duraderos sobre las superficies tanto de vidrio como de cerámica vidriada, los cuales permitieron la fácil eliminación de las sustancias antes descritas simplemente aclarando la superficie tratada con agua fría. Sin embargo, las sustancias antes descritas no se eliminaron de las superficies de vidrio o cerámica vidriada, sin tratar, por simple aclarado con agua fría.

EJEMPLO 11

20 Unas superficies de vidrio y cerámica vidriada se limpiaron y activaron como se describe en el Ejemplo 10, y luego se trataron inmediatamente por el tratamiento de orga

nosilanolato-ácido sulfónico del Ejemplo 1. Se dejaron sin tratar algunas porciones de las superficies. Las superficies tratadas se acondicionaron durante 3 días. Cuando se efectuó el ensayo de extensión de gota de agua, la gota cubrió un área de 18 mm² sobre las superficies de vidrio tratado, pero solo cubrió un área de 8 mm² sobre las superficies de vidrio sin tratar.

Las superficies hidrófilas se marcaron con un lápiz de cera (marcador sobre cualquier superficie Reliance[®], blanco nº 3366), se aclararon con una corriente suave de agua, se secaron con una toalla seca blanda. Este ciclo se repitió nueve veces.

En todo momento el lápiz de cera proporcionó sobre la superficie seca una marca precisa y legible que se eliminó fácilmente por aclarado con agua. No hubo cambio perceptible en la capacidad del lápiz de cera para marcar la superficie, ni en la capacidad del agua para eliminar por lavado la marca, en el curso del ensayo.

Las superficies tratadas también eran resistentes al empañamiento. Las superficies se sometieron a diez ciclos de empañamiento, cada uno de los cuales consistió en respirar sobre las superficies de vidrio tratadas, observar la presencia o ausencia de empañamiento sobre ellas, y secar las superficies por enjugado suave con una masa celulósica seca. No se observó empañamiento durante ninguno de los ciclos.

EJEMPLO 12

Se repitió el Ejemplo 2, excepto en que se empleó sulfito sódico radiactivo (³⁵S) en vez de sulfito sódico no radiactivo. La resultante solución acuosa de tratamiento de

organosilanol-ácido sulfónico marcado con radiactividad se aplicó a placas separadas de vidrio para microscopio, que habían sido limpiadas y activadas como se describe en el Ejemplo 10. Las placas se acondicionaron a 23°C durante 15 minutos, y luego se sometieron a 5 ciclos en el ensayo de desgaste cíclico, se aclararon con agua desionizada y se secaron al aire a 23°C.

La radiactividad de la delgada superficie hidrófila transparente y duradera se determinó cuantitativamente con un sistema de ionización de gas con contador de flujo (modelo 186 de Nuclear Chicago Corporation). Por los datos obtenidos se determinó que había un término medio de 10,3 moléculas del compuesto de organosilanol-ácido sulfónico por una nómetro cuadrado de área superficial sobre la porción tratada de la placa de vidrio.

EJEMPLO 13

Este ejemplo demuestra el carácter hidrófilo reversible de sustratos silíceos tratados según la presente invención. Una superficie de vidrio se limpió y activó como se describe en el Ejemplo 10, y luego se hizo hidrófila aplicando una capa fina de la solución de tratamiento del Ejemplo 2. La superficie se acondicionó durante 15 minutos a 23°C. La superficie hidrófila se hizo luego hidrófoba por intercambio de iones, aclarándola con agua desionizada y luego con una solución al 0,1% en peso de cloruro de hexadeciltrimetilamonio en agua desionizada. Luego se hizo hidrófila la superficie hidrófoba, aclarándola con una solución al 0,1% en peso de cloruro sódico en agua desionizada, para reemplazar los cationes amonio cuaternario por cationes sodio. La naturaleza de la superficie se pudo cambiar repeti-

damente de hidrófila a hidrófoba a hidrófila, sin efecto perceptible sobre su carácter hidrófilo o hidrófobo apropiado.

El carácter hidrófilo o hidrófobo de la superficie tras cada conversión se mostró por el ensayo de extensión de gota de agua. Tras haber hecho hidrófila la superficie, la gota de agua cubrió un área de al menos 18 mm^2 . Tras haber hecho hidrófoba la superficie, la gota de agua cubrió un área menor que 3 mm^2 .

10

EJEMPLO 14

Una solución de tratamiento que tenía pH 7 se preparó titulando una solución de sal de organosilanolato-ácido sulfónico, preparada según el Ejemplo 1, con una solución de organosilanol-ácido sulfónico del Ejemplo 2. Unas placas de vidrio se limpiaron y activaron como se describe en el Ejemplo 10, y luego se trataron inmediatamente con la solución de tratamiento neutra de este ejemplo. Las placas se acondicionaron durante aproximadamente 45 minutos a 23°C . Las superficies tratadas resultantes se ensayaron para determinar el desprendimiento de cera y grasa y la resistencia al empañamiento, como se describe en el Ejemplo 11. Las superficies eran repetidamente antivaho y se podían limpiar repetidamente con facilidad por aclarado con agua, tras haber sido marcadas con un lápiz de cera.

25

Las placas limpiadas, activadas y tratadas como se describe en este ejemplo, y acondicionadas luego durante dos horas o más a 23°C , también mostraron propiedades hidrófilas, como se muestra por el ensayo de "extensión de gota de agua". Así, una gota de $1,0 \mu\text{l}$ de agua desionizada, puesta sobre una superficie horizontal tratada, cubrió $21,2 \text{ mm}^2$,

30

mientras que una gota de 1,0 μ l de agua, puesta sobre una superficie horizontal sin tratar, cubrió menos de aproximadamente 8 mm².

EJEMPLOS 15-33

5 Se prepararon soluciones de tratamiento neutras y -
básicas, titulando o neutralizando porciones separadas de -
soluciones de tratamiento preparadas según los Ejemplos 2 y
3, en agua, con hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidró-
xido potásico, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, -
10 carbonato de magnesio, carbonato cálcico, hidróxido de bario,
hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de N-benciltrimetil
amonio, tetrametilguanidina y 3- $\sqrt{2}$ -etoxi-(2-etoxietoxi)-
-propilamina. Las soluciones se aplicaron a una porción de
placas de vidrio separadas que habían sido limpiadas y acti-
15 vadas como se describe en el Ejemplo 10, proporcionando sus
tratatos que tenían una superficie duraderamente hidrófila. -
El carácter hidrófilo de las superficies tratadas se demos-
tró por sus características de desprendimiento de cera y an-
20 tivaho. El desprendimiento de cera se midió marcando la su-
perficie con un lápiz de cera (marcador sobre cualquier su-
perficie Reliance ^(R), blanco nº 3366), y aclarando luego la
marca con una corriente de agua desde una botella de lavado.
El desprendimiento de cera se clasificó según una escala de
0 a 5, indicando el 0 ningún desprendimiento significativo
25 e indicando el 5 un desprendimiento total.

El antivaho se midió respirando sobre la superficie
tratada y observando la capacidad del vaho para formarse sobre
ella. El antivaho se midió como "pobre", "pasable", "bueno"
o "excelente". "Pobre" indicaba muy poca diferencia de ca-
30 racterísticas antivaho entre las porciones tratadas y no -

5 tratadas de la placa. "Pasable" indicaba pequeñas áreas de empañamiento en la porción tratada de la placa. "Bueno" indicaba nada de empañamiento sobre la porción tratada de la placa. "Excelente" indicaba nada de empañamiento sobre la porción tratada y que se veían los anillos de Newton cuando se estaba secando la humedad tras haber respirado sobre la porción tratada. Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Solución de tratamiento			Carácter hidrófilo		
	Ejemplo de referencia	Catión	pH	Tiempo de acondicionamiento	Desprendimiento de cera	Antivaho
15	2	Li ⁺	12,9	3 Días	5	Excelente
	2	Et ₄ N ⁺	12,9	3 Días	5	Buenc
15	2	TMG ⁺	12,7	3 Días	4	Pasable
	2	Cs ⁺	7,0	2 Horas	5	Excelente
	2	Et ₄ N ⁺	7,0	2 Horas	4	Pasable
	2	TMG ⁺	7,0	16 Horas	4	Pobre
	2	Mg ⁺²	7,6	16 Horas	5	Excelente
20	2*	Ca ⁺²	6,8	16 Horas	5	Pasable
	2*	Ba ⁺²	6,9	3 Horas	4	Pobre
	2	NBTM ⁺	12,5	3 Días	4	Pasable
	2	ETOP ⁺	10,2	3 Días	4	Pobre
	3	Rb ⁺	12,7	3 Días	5	Excelente
25	3	Li ⁺	11,9	3 Días	5	Excelente
	3	TMG ⁺	12,4	3 Días	5	Pasable
	3	Rb ⁺	7,0	2 Horas	5	Excelente
	3	Cs ⁺	7,0	2 Horas	4	Excelente
	3	TMG ⁺	7,0	2 Horas	4	Pobre
3 0	3	Mg ⁺²	7,8	16 Horas	5	Excelente
	3	Ca ⁺²	6,8	16 Horas	5	Pasable

Et_4N^+ = tetraetilamonio
 TMG^+ = tetrametilguanidinio
 NBTM^+ = N-benciltrimetilamonio
 ETOP^+ = 3-[2-etoxi-(2-etoxietoxi)]-propilamonio

5 * No se usó tensioactivo en la solución de tratamiento

EJEMPLOS 34-36

Se hicieron hidrófilas unas porciones separadas de vidrio de ventanas de resistencia única (7,6 cm x 7,6 cm). La sección empleada en el Ejemplo 34 se limpió y activó como se describe arriba en el Ejemplo 10, tras lo cual se le aplicó la solución de tratamiento de organosilanol-ácido sulfónico del Ejemplo 2. Las secciones empleadas en los Ejemplos 35-36 (ejemplos duplicados) se limpiaron, activaron e hicieron hidrófilas mediante una composición de tratamiento con limpiador autosuficiente que comprendía 2% en peso del organosilanol-ácido sulfónico del Ejemplo 2, 10% en peso de material abrasivo de sílice amorfa, 4% en peso de espesante de magnesio-aluminio y 84% en peso de diluyente (74% agua y 10% alcohol etílico).

20 Las placas tratadas se acondicionaron a 23°C durante 15 minutos y luego se sometieron al ensayo de intercambio de colorante y ensayo de extensión de gota de agua, tanto inicialmente (antes de la normalización de la superficie) como finalmente (tras normalización de la superficie tratada). La normalización se efectuó por el tratamiento con ácido crómico-sulfúrico antes descrito. Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla 2.

30

TABLA 2

Ejemplo	Absorbancia			Extensión de gota de agua		
	Inicial	Final [†]	Proporción Inicial/final [†]	Inicial (mm ²)	Final [†] (mm ²)	
5	34	0,64	0,23	2,78	18,1	6,6
	35	0,48	0,20	2,40	13,2	4,9
	36	0,38	0,22	1,73	13,2	4,9

* Final = normalizada

EJEMPLO 37

- 10 Se depositó un revestimiento de imprimación de monóxido de silicio sobre una película de poliéster (es decir, poli(tereftalato de etileno)). La película se revistió en una jarra de campana usual para revestimiento con vapor, usando un vacío de 10^{-3} a 10^{-4} torr. Se interpuso una trampa de nitrógeno líquido entre la bomba de vacío y la jarra de campana, para eliminar sustancialmente la difusión hacia atrás de vapores orgánicos a la jarra de campana. Unos trozos de monóxido de silicio (es decir, $-\text{SiO}_x-$, donde x es $\geq 1 < 2$, disponible en el comercio como Kemet [®], de Union Carbide Corporation), se pusieron en un crisol y se calentaron a 1400-1700°C en la jarra de campana, bajo vacío (por debajo de 10^{-3} torr), de manera que el monóxido de silicio vaporizado condensó sobre la superficie del poliéster en magnitud de 0,5 a 2,5 nanómetros por segundo (nm/seg). Subsiguientemente se estimó que el espesor del revestimiento tenía 50 nm de espesor, por uso de un detector de deposición de cristales Inficon. Dos meses después se usó una masa celulósica limpia para aplicar una película fina, visiblemente húmeda, de una solución de tratamiento que contenía
- 20
- 25
- 30 3% en peso del organosilanol-ácido sulfónico del Ejemplo 2,

0,3% en peso de dodecíl-bencenosulfonato sódico y 96,7% en peso de agua-etanol (4:1 en volumen), a la hoja de poliéster revestida de monóxido de silicio (7,62 cm x 7,62 cm). La película hidrófila se acondicionó a 23°C durante tres horas. Subsiguientemente se lavó la superficie por tres pasadas con una masa celulósica húmeda, seguido por secado con una masa celulósica seca. Se determinó que el área de extensión de gota de agua era 18 mm². Se midió una absorbancia de tinte de 1,39 por el ensayo de intercambio de colorante catiónico, en una sección de 7,6 cm x 7,6 cm. La absorbancia de colorante de una hoja de poliéster revestida de monóxido de silicio, sin tratar, del mismo tamaño, era 0,14. La hoja tratada desprendió tanto el aceite de la piel como marcas de lápiz de cera de un marcador de cualquier superficie Reliance (R), blanco n° 3366, por simple aclarado con agua. Adicionalmente, la hoja tratada se podía hacer reversiblemente hidrófila e hidrófoba, como se ha descrito en el Ejemplo 22.

EJEMPLOS 38-53

Unos sustratos polímeros adicionales se imprimaron con monóxido de silicio y se hicieron duraderamente hidrófilos como se describe en el Ejemplo 74, excepto en que el tiempo pasado entre el revestimiento con vapor y el tratamiento hidrófilo varió de 5 minutos a 2 días, indicando así que los sustratos revestidos con monóxido de silicio permanecieron suficientemente activados durante un periodo de tiempo extenso. El espesor estimado de la capa de monóxido de silicio y los resultados del ensayo de extensión de gota de agua se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	Sustrato	Espesor de $(\text{SiO}_2)_x$ (nm)	Area en el ensayo de extensión de gota de agua (mm^2)	
5	38	Poli(metacrilato de metilo)	25	18,1
	39	Poli(cloruro de vinilo)	25	18,1
	40	Poli(fluoruro de vinilideno)	15	15,2
	41	Poli(tetrafluoroetileno)	15	15,2
	42	Poliimida	25	18,1
10	43	Resina de fenol-formaldehido	25	12,3
	44	Poli(etileno)	15	13,2
	45	Mica	15	15,2 a 18,1
	46	Policarbonato	5,8	12,3
	47	Copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno	6,5	13,2
15	48	Resina de melamina	6,5	15,2
	49	Hoja de aluminio	6,5	15,2
	50	Nylon	6,5	9,1 a 13,2
	51	Poli(estireno)	12	12,3
20	52	Acetato-butirato de celulosa	12	12,3
	53	Polipropileno	12	15,2

El ensayo de extensión de gota de agua demuestra que las superficies tratadas eran hidrófilas. Este carácter hidrófilo se demostró además haciendo una marca de lápiz de cera sobre cada una de las superficies, con un marcador de cualquier superficie Reliance[®], blanco n° 3366. La marca de cera se eliminó fácilmente de cada una de las superficies, simplemente aclarando las superficies con una corriente de agua de una botella de lavado.

EJEMPLOS 54-61

Unas composiciones de tratamiento con limpiador au-
tosuficientes, según la invención, se prepararon mezclando
entre ellos los ingredientes relacionados en la Tabla 4.

5 Las composiciones resultantes se usaron luego para limpiar
y tratar paneles de ensayo separados, de vidrio de ventana
de resistencia única, con una masa de gasa rectilínea, usan-
do ligera presión y una pauta de pulido circular durante
aproximadamente 30 segundos. Luego se bruñeron los paneles
10 hasta sequedad con una masa limpia y seca de gasa rectilí-
nea y se acondicionaron durante 20 minutos a aproximadamen-
te 23°C.

15

20

25

30

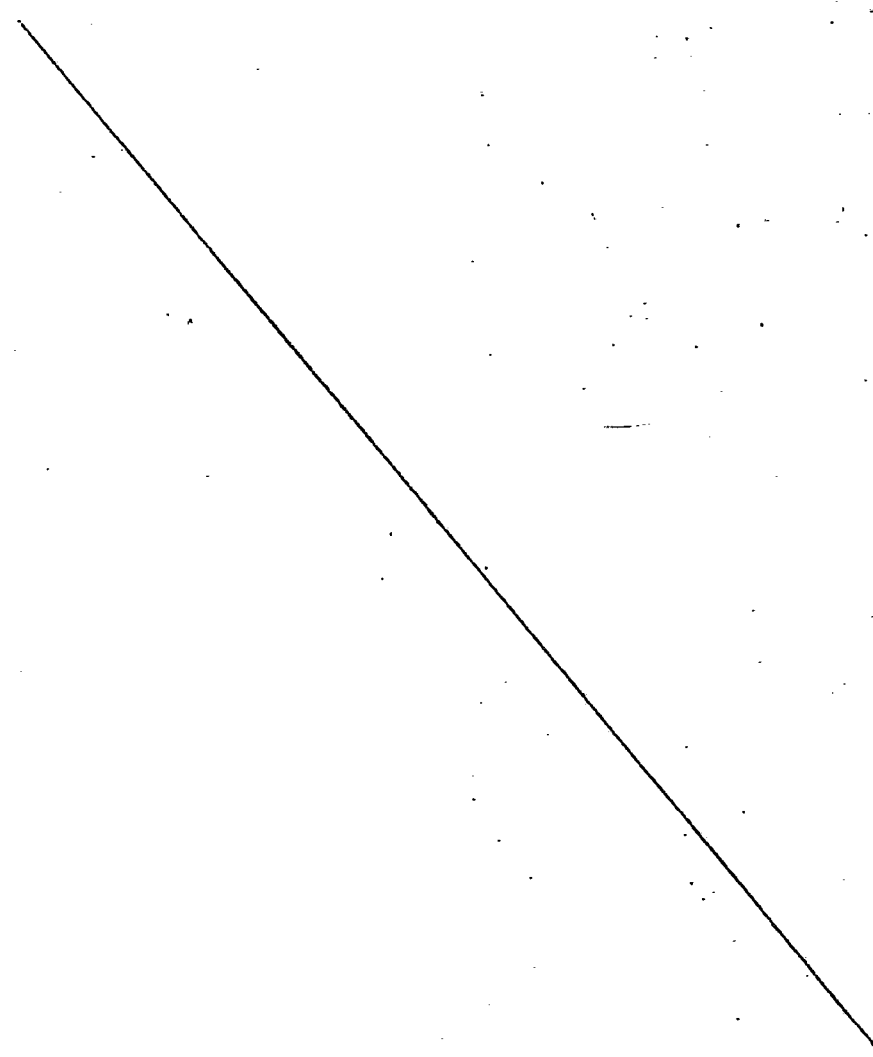


TABLA 4

$(HO)_3CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3^-Na^+$	54	55	56	57	58	59	60	61
$(HO)_3SiCH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3^-Na^+$	2	2	2	-	-	-	-	-
$(HO)_2SiCH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3^-Na^+$	-	-	-	2	2	-	-	-
Sílice amorfa	10	10	10	10	-	2	2	2
Cuarzo α	-	-	-	-	10	-	-	-
Carburo de silicio, grano 600	-	-	-	-	-	10	-	-
Carbonato cálcico	-	-	-	-	-	-	10	-
Al_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	10
Goma de xantano	1	1	1	1	1	-	-	-
Silicato de magnesio aluminio	-	-	-	-	-	4	4	4
Dodecilsulfonatosulfonato sódico	0,2	1	5	-	-	-	-	-
2-propanol	5	5	5	5	5	74	74	74
Agua desionizada	81,8	81	77	82	82	10	10	10

Unos paneles de ensayo tratados con las composiciones de los Ejemplos 54-56 se sometieron al ensayo de extensión de gota de agua. Las gotas de agua cubrieron un área de 13,4, 14,7 y 20,6 mm², respectivamente. Cada uno de estos paneles se sometió luego a 500 ciclos en el ensayo de desgaste cíclico y nueva realización del ensayo de extensión de gota de agua. Las gotas de agua cubrieron un área de 10,3, 13,4 y 14,7 mm², respectivamente, sobre los paneles tratados con las composiciones de los Ejemplos 54-56. También se hizo una marca de cera sobre cada uno de los paneles tras haber efectuado el ensayo de desgaste cíclico. Las marcas se eliminaron fácilmente de cada uno de los paneles, con una corriente de agua de una botella de lavado. Un panel sin tratar requirió aclarado con una corriente de agua y enérgico frotamiento para eliminar la marca de lápiz de cera.

Los paneles de ensayo tratados con las composiciones de los Ejemplos 57-58 se sometieron a 500 ciclos en el ensayo de desgaste cíclico. La cantidad de tratamiento que quedaba sobre las superficies se determinó por el ensayo de intercambio de tinte. Tras los 500 ciclos, el panel tratado con la composición del Ejemplo 57 tenía una absorbancia de 63% del tratamiento original, y el panel tratado con la composición del Ejemplo 58 tenía una absorbancia de 45% del tratamiento original. Esto demuestra que la capa hidrófila es muy duradera. Las marcas de cera hechas sobre los paneles de ensayo tras 500 ciclos en el ensayo de desgaste cíclico se eliminaron fácilmente con una corriente de agua de una botella de lavado.

EJEMPLO 62

Se prepararon composiciones de tratamiento hidrófi
lo con limpiador autosuficientes, que contenían 2% en peso
de $(HO)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SO_3^-H^+$, 10% en peso de material

5

abrasivo de sílice amorfa, 4% en peso de silicato de magne-
sio-aluminio como coadyuvante de espesamiento y 84% en peso
de disolvente (74% en peso de agua desionizada y 10% en pe-
so de 2-propanol). La composición resultante tenía un pH de
1,6.

10

Unas porciones de la composición se titularon con
hidróxido sódico acuoso (1N) a diversos valores de pH. Los
valores de pH de las composiciones resultantes fueron 4, 6,
7, 8 y 10. Las composiciones tituladas se aplicaron luego a
paneles separados de vidrio de ventana de resistencia única,
como se describe en los Ejemplos 54-61. Un conjunto de pane-
les se trató inmediatamente después de la preparación de la
composición de tratamiento, y se acondicionó durante 1 día
a 23°C. Otro conjunto de paneles se trató con las composi-
ciones aproximadamente 12 días más tarde, y luego se acondi-
cionó durante 1 día a 23°C.

15

20

La naturaleza hidrófila de cada una de las superfi-
cies tratadas se demostró marcando las superficies con una
marca de cera. La marca de cera se eliminó fácilmente de
los paneles tratados, tanto inmediatamente después del tra-
tamiento como tras acondicionar simplemente aclarando los
paneles con una corriente de agua de una botella de lavado.
No hubo diferencia perceptible en la facilidad de elimina-
ción de las marcas de cera de aquellos paneles tratados in-
mediatamente tras la preparación de las composiciones y la

25

30

de aquellos paneles tratados tras un periodo de 12 días.

5

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

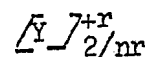
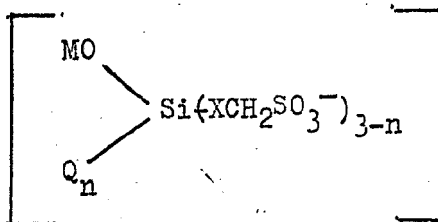
1ª.- Procedimiento mejorado para impartir carácter hidrófilo a un sustrato que tiene una superficie silícea, estando dicha mejora caracterizada por impartir un carácter hidrófilo duradero a la superficie: (a) poniendo en contacto la superficie con una solución acuosa que comprende un compuesto de sulfonato-organosilanol que tiene al menos un sustituyente sulfonato-orgánico, donde el tanto por ciento en peso de oxígeno en el compuesto es al menos 30%, y el tanto por ciento en peso de silicio en el compuesto no es mayor que 15%, tomándose los tantos por ciento con referencia a la forma ácida exenta de agua del compuesto, y (b) secando la solución sobre la superficie.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además por el hecho de que el compuesto de sulfonato-organosilanol tiene la fórmula:

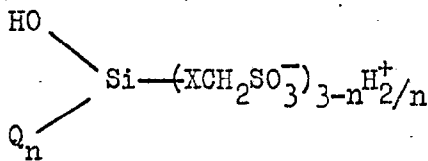
25



30

donde Q se elige entre hidroxilo, grupos alcohilo que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y grupos alcoxi que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; M se elige entre hidrógeno, metales alcalinos y cationes orgánicos de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular numérico medio menor que aproximadamente 150 y un pK_a mayor que aproximadamente 11; X es un grupo de unión orgánico; Y se elige entre hidrógeno, metales alcalino-térreos, cationes de bases débiles protónicas que tienen un peso molecular medio menor que aproximadamente 200 y un pK_a menor que aproximadamente 11, metales alcalinos y cationes orgánicos de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que aproximadamente 150 y un pK_a mayor que aproximadamente 11, siempre que M sea hidrógeno cuando Y se elige entre hidrógeno, metales alcalino-térreos y cationes orgánicos de dicha base débil protónica; r es igual a la valencia de Y; y n es 1 o 2.

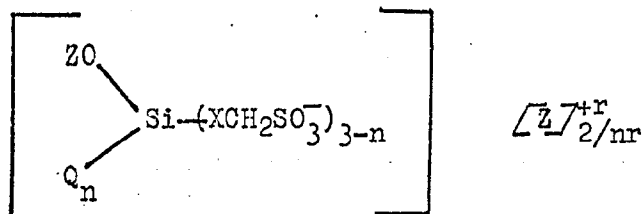
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado además por el hecho de que el compuesto de sulfonato-organosilicio es un organosilanol-ácido sulfónico de fórmula:



donde Q se elige entre hidroxilo, grupos alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos alcoxi que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X es un grupo de unión orgánico; y n es 1 o 2.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado además por el hecho de que el compuesto de

sulfonato-organosilanol es una sal de organosilanolato-ácido sulfónico que tiene la fórmula:



donde Q se elige entre hidroxilo, grupos alcoholo que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y grupos alcoxi que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; Z se elige entre metales alcalinos y cationes de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que aproximadamente 150 y un pK_a mayor que aproximadamente 11; r es igual a la valencia de Z; y n es un número entero de valor 1 o 2.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado además por el hecho de que el compuesto de sulfonato-organosilanol comprende una sal de organosilanolato-ácido sulfónico donde M es hidrógeno; Q se elige entre hidroxilo y grupos alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, e Y se elige entre metales alcalino-térreos, cationes de bases débiles protónicas que tienen un peso molecular medio menor que 200 y un pK_a menor que 11, metales alcalinos y cationes de bases orgánicas fuertes que tienen un peso molecular medio menor que 150 y un pK_a mayor que 11.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además por el hecho de que se incluye además la etapa de tratar el sustrato con un material abrasivo inmediatamente antes o simultáneamente con la puesta en contacto de la superficie con la solución acuosa.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además por el hecho de que se incluye un material abrasivo en la solución acuosa.

5 8ª.- Procedimiento mejorado para impartir carácter hidrófilo a un sustrato que tiene una superficie silícea.

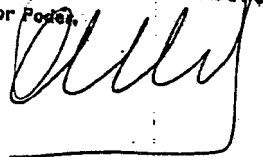
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de CUARENTA Y SIETE hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 04.DIC.1979

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poderes

15

20

25

30

29119

VAL