



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 962**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01977392 .8**

96 Fecha de presentación : **03.10.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1325087**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2003**

54 Título: **Emulsión y producto revestido con ella.**

30 Prioridad: **06.10.2000 JP 2000-308257**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2009

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Iwato, Satoko y**
Kaku, Mureo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 319 962 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

Emulsión y producto revestido con ella.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una emulsión sustancialmente acuosa que comprende un silano fluorocarbonado o su hidrolizado, o ambos; a una composición o producto que comprende la emulsión; y a un producto revestido resistente al calor y/o hidrófugo que comprende la composición.

10 Antecedentes de la invención

Todos los nombres comerciales o marcas registradas se muestran en mayúsculas.

15 La patente de EE.UU. 5.550.184 describe una emulsión que contiene un producto hidrolizado de silano fluorocarbonado y un tensioactivo para emulsionar el producto hidrolizado que no requiere un tratamiento térmico especial y que puede proporcionar la repelencia al agua al material base.

20 La solicitud de patente japonesa en trámite Hei 11-181355 describe una emulsión que contiene producto hidrolizado de silano fluorocarbonado, tensioactivo para emulsionar el producto hidrolizado y silicato específico, en el que el pH se ajusta a 7 o más. Una característica es que puede mantener una excelente repelencia al agua incluso bajo condiciones de temperatura elevada, es decir, se puede proporcionar resistencia al calor y repelencia al agua a un material base.

25 La solicitud de patente japonesa en trámite Hei 11-181355 describe una emulsión que contiene un producto hidrolizado de un silano fluorocarbonado emulsionado con un tensioactivo no iónico específico y un silicato específico, y una emulsión en la que el pH se ajusta a 4 o más. La emulsión presenta resistencia al calor y repelencia al agua.

30 El documento JP-06-248259 A describe la provisión de tratamientos impermeabilizantes basados en silicona para obtener substratos porosos inorgánicos tales como hormigón impermeabilizado, con superficie hidrófuga y antimanchas, y la provisión de un método para impermeabilizar con ellos. Los tratamientos impermeabilizantes basados en silicona se obtienen dispersando y emulsionando un alquiltrialcoxisilano, un alcoxisilano que soporta un grupo perfluoroalquilo, en presencia de un agente emulsionante seleccionado entre agentes emulsionantes no iónicos y agentes emulsionantes iónicos.

35 El documento WO 99/29636 se refiere a emulsiones acuosas que contienen silano fluorocarbonado hidrolizado, las cuales cuando se revisten y se secan sobre un substrato, pueden proporcionar una superficie hidrófuga que es transparente, lisa y tienen una resistencia al calor mejorada, y se dirige adicionalmente a materiales obtenidos revistiendo y secando esta emulsión acuosa sobre la superficie del substrato.

40 Sin embargo, una capa revestida que contiene estas emulsiones no es tan duradera como desearía un experto en la técnica. Adicionalmente, aunque estas emulsiones presentan características de repelencia al agua, no presentan propiedades de repelencia al aceite. Por ejemplo, la ventana de vidrio de un horno o tostador de pan se puede revestir con una capa formada por una emulsión que tiene buena repelencia al agua a alta temperatura, pero tiene poca resistencia a las manchas de aceite. También es muy deseable desarrollar una emulsión que puede presentar propiedades tanto de repelencia al agua como de repelencia al aceite para una variedad de aplicaciones.

45 Por lo tanto, hay una necesidad creciente de desarrollar una composición que contiene la emulsión para revestir sobre las ventanas de vidrio de, por ejemplo, hornos y tostadores de pan, así como productos de precisión relacionados con automóviles. También se desea una resistencia al calor mejorada, repelencia al agua y durabilidad de la capa revestida sobre el vidrio.

Sumario de la invención

55 Los problemas citados anteriormente se resuelven mediante un producto como se indica en la reivindicación 1 y un proceso como se indica en la reivindicación 12. Las realizaciones especiales de estas soluciones son parte de diversas subreivindicaciones dependientes.

60 Un producto o composición comprende una emulsión sustancialmente acuosa, que comprende, o se produce combinando, un silano fluorocarbonado o su hidrolizado; un tensioactivo, un compuesto que contiene silicio, y un agente formador de películas, donde el agente formador de películas es dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos.

65 Un producto comprende, o se produce combinando un substrato, una emulsión y una subcapa entre el substrato y la emulsión, donde la emulsión comprende o se produce combinando un silano fluorocarbonado o su hidrolizado, un tensioactivo y un compuesto que contiene silicio; el compuesto que contiene silicio es organoalcoxisilano, aminosilano, epoxisilano, mercaptosilano o combinaciones de dos o más de ellos; y la subcapa comprende o se produce a partir de al menos un agente formador de películas, que es dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos.

Descripción detallada de la invención

El término “hidrolizado” es un producto hidrolizado de un silano fluorocarbonado. El silano fluorocarbonado puede tener la estructura de $R_f-(CH_2)_p-Si(-(O-CH_2CH_2)_n-OR')_3$; R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 3 a 18 átomos de carbono o una mezcla de grupos perfluoroalquilo que tienen 3-18 átomos de carbono; cada R' puede ser el mismo o diferente y es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono; $p = 1-4$ y $n = 2-10$, todos inclusive. Cuando p y n son cada uno 2, el fluorocarbono es preferiblemente un perfluoroalquiletil tris(2-(2-metoxietoxi)etoxi)silano y cuando p es 2 y n es 3, es preferiblemente un perfluoroalquiletil tris(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)silano. Tal silano fluorocarbonado se puede fabricar por cualquier método bien conocido y disponible comercialmente. Si se usan dos o más silanos fluorocarbonados, generalmente se mezclan conjuntamente.

El compuesto que contiene silicio puede ser cualquier compuesto de silicio que sea polimerizable y que pueda producir una emulsión que tenga las características deseadas descritas en esta memoria. El compuesto de silicio se puede copolimerizar con el producto hidrolizado de silano fluorocarbonado para mejorar la resistencia al calor y la repelencia al agua de la emulsión y la capa de revestimiento que contiene la emulsión.

Los compuestos de silicio preferidos incluyen, pero no se limitan a ellos, compuesto de organoalcoxisilano; compuesto de aminosilano, compuesto de epoxisilano, compuesto de mercaptosilano y combinaciones de dos o más de ellos.

Un compuesto que contiene silicio preferido, puede tener la estructura de $Si-R_4$; R_4 es al menos un radical orgánico seleccionado entre un grupo que consiste en OCH_3 , OCH_2CH_3 , $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ y $m = 1-10$. El silicato más preferido es $Si((OCH_2CH_2)_mOCH_3)_4$ donde $m = 1-3$ pues así es soluble en agua. El silicato más preferido de todos es $Si((OCH_2CH_2)_2OCH_3)_4$.

Un organoalcoxisilano preferido puede tener la estructura de $R^1_wSi(OR^2)_{4-w}$; R^1 y R^2 son cada uno independientemente uno o más grupos alquilo que tienen 1-5 carbonos; y w es un número de 1 a 3, inclusive. Preferiblemente, cada R^1 es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 10 carbonos; cada R^2 es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 carbonos; y w es 1 a 3, inclusive. El organoalcoxisilano más preferido es organometoxisilano.

Un aminosilano, epoxisilano o mercaptosilano preferido puede tener la fórmula de $R^3R^4_xSiR^5_y(OR^6)_{3-(x+y)}$; R^3 es un grupo funcional que incluye grupo amino, grupo epoxi, grupo glicidoxi, grupo tiol, o combinaciones de dos o más de ellos; R^4 , R^5 y R^6 pueden ser el mismo o diferentes y son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 1-5 carbonos o una mezcla de los grupos alquilo; $x = 0-1$; $y = 0-1$; y $x + y \leq 2$. Cuando R^3 es un grupo amino, R^4 también puede estar sustituido por un grupo amino.

Ejemplos específicos de compuestos de aminosilano preferidos incluyen, pero no se limitan a ellos, N-(2-aminooetil) 3-aminopropilmetil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil) 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano y combinaciones de dos o más de ellos.

Ejemplos específicos de compuestos de epoxisilano preferidos incluyen, pero no se limitan a ellos, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil metildimetoxisilano y sus combinaciones.

Ejemplos específicos de compuesto de mercaptosilano preferido incluyen, pero no se limitan a ellos, 3-mercaptopropil trimetoxisilano.

Cuando se desea resistencia al aceite y a las manchas junto con la resistencia al calor y la repelencia al agua en el producto revestido, se prefiere un organoalcoxisilano entre los compuestos de silicio.

El compuesto de silicio se puede usar en cualquier cantidad eficaz para producir una emulsión que tiene resistencia al calor y repelencia al agua deseadas. Generalmente, la razón en moles de un compuesto de silicio al silano fluorocarbonado o su producto hidrolizado puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 10:1, preferiblemente 0,3:1 a 5:1 y más preferiblemente 0,4:1 a 2:1.

Se puede usar cualquier tensioactivo que pueda emulsionar un silano fluorocarbonado o su producto de hidrólisis. El tensioactivo generalmente es un tensioactivo que tiene un valor de HLB suficientemente alto para inhibir la auto condensación del producto de hidrólisis del silano fluorocarbonado. El término “HLB” se refiere al sistema HLB publicado por ICI America's, Inc., Wilmington, Delaware; Adamson, A.W., “Physical Chemistry of Surfaces”, 4ª edición, John Wiley & Sons, New York, 1982). El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico, anfótero o sus combinaciones. Los tensioactivos preferidos son aquellos con valores de HLB mayores que 12, más preferiblemente mayores que 16. Generalmente, cuanto más bajo es el valor de HLB del tensioactivo, mayor cantidad de tensioactivo se requiere para estabilizar la emulsión. También se pueden combinar o mezclar dos o más tensioactivos miscibles para usar tanto tiempo como tengan valores de HLB suficientemente altos para inhibir la auto condensación del silano fluorocarbonado o sus productos hidrolizados. También se pueden usar dos o más tipos de tensioactivos que sean compatibles mezclando.

El valor de HLB de un tensioactivo no iónico se puede determinar mediante el cálculo con una fórmula, entre otros, originada por Griffin de Atlas Co. (ahora ICI America) en los EE.UU. En el caso de tensioactivo aniónico o catiónico,

ES 2 319 962 T3

no hay disponible hasta la fecha un método para calcular el valor de HLB. Sin embargo, poniendo atención al hecho de que los cambios en las características de emulsificación son sensibles a cambios en el valor de HLB, Atlas Company estableció y publicó un método para la determinación experimental del valor de HLB mediante un experimento de emulsificación sobre aceite estándar. Otras compañías distintas de Atlas también han establecido métodos para la determinación experimental del valor de HLB. Sin embargo, se puede clarificar por la adopción de cualquier método experimental que el valor de HLB de tipo aniónico o de tipo catiónico es mayor que 16.

Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a ellos, $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$, $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$, otros tensioactivos no iónicos y sus combinaciones. Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen, pero no se limitan a ellos $R_f'-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cr^-$, otros tensioactivos catiónicos y sus combinaciones. Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen, pero no se limitan a ellos, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$, $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$, otros tensioactivos aniónicos y combinaciones de dos o más de ellos. En cada una de las fórmulas, R_f' es un grupo perfluoroalquilo que tiene generalmente aproximadamente 3-18 átomos de carbono. Los tensioactivos preferidos son tensioactivos no iónicos que tienen polietilenglicol en la cadena molecular.

La cantidad del silano fluorocarbonado o su producto de hidrólisis en la emulsión acuosa puede ser cualquier cantidad eficaz para producir la resistencia al calor y la repelencia al agua deseadas. Generalmente, puede ser 0,1 a 30% en peso, preferiblemente 2 a 20% en peso, y más preferiblemente 7 a 15% en peso referido al peso total de la emulsión.

La razón en peso del silano fluorocarbonado al tensioactivo puede ser cualquier razón que pueda presentar la propiedad de la emulsión deseada y puede ser 1:1 a 10:1, preferiblemente 5:1 a 2:1 y más preferiblemente 10:3 a 10:4.

El pH de la emulsión sustancialmente acuosa se puede ajustar a 4,5 o inferior, o 7 o superior. Generalmente se puede usar un ácido tal como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético o ácido fórmico para ajustar el pH a 4,5 o inferior. Se prefiere el ácido fosfórico ya que una capa de revestimiento formada extendiendo la emulsión de la que se ajusta el pH con ácido fosfórico, puede prolongar la resistencia al calor y la repelencia al agua.

Se puede usar un material básico tal como amoníaco, piridina e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 7 o superior.

La emulsión acuosa puede incluir aditivos ordinarios tales como pigmento, esterilizador, absorbente ultravioleta y antioxidante en el intervalo en el que no tienen influencia en la estabilidad de la emulsión y en la resistencia al calor y la repelencia al agua de la emulsión o una capa de revestimiento que contiene la emulsión.

Se puede usar cualquier medio conocido por un experto en la técnica para producir la emulsión descrita en esta memoria. Sin embargo, se prefiere poner en contacto o disolver un tensioactivo en agua, seguido de adición de un silano fluorocarbonado, añadiendo cualquier aditivo(s) descrito(s) anteriormente según se desee o se necesite, ajuste de su pH según se desee y adición de un compuesto que contiene silicio.

También, para suprimir la auto condensación del silano fluorocarbonado y para mantenerlo en su estado hidrolizado, es preferible añadir el silano fluorocarbonado tras disolver el tensioactivo. También se prefiere añadir lentamente un silano fluorocarbonado mientras se agita por cualquier medio de agitación ordinario conocido por un experto en la técnica.

La subcapa se puede formar aplicando, por ejemplo, por extensión o pulverización una disolución que sirve de subcapa sobre el material base seguido de secado por cualquier medio conocido por un experto en la técnica. La disolución que sirve de subcapa puede contener al menos un agente formador de películas, tal como dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano y combinaciones de dos o más de ellos.

Según la invención, también se proporciona un producto revestido resistente al calor e hidrófugo. Generalmente es un sustrato o material base que tiene sobre él una capa revestida que comprende la emulsión. La capa revestida está sobre la superficie del sustrato. El término "sustrato" es intercambiable con "material base".

El sustrato puede ser cualquier material. Como se forma una capa de revestimiento hidrófuga y resistente al calor sobre la superficie del sustrato, se pueden prolongar una excelente resistencia al calor y repelencia al agua. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a ellos, planchas metálicas tales como aluminio y acero inoxidable, luna pulida, baldosa de cerámica, ladrillo, hormigón, madera, mampostería, fibra, cuero, plásticos y piedra.

La superficie sobre la que se forma la capa de revestimiento se determina según la forma y el uso del material base. Por ejemplo, en un material base con forma de plancha, la capa de revestimiento se puede formar sobre una superficie o ambas superficies. En una parte metálica, la capa de revestimiento se puede formar sobre toda la superficie.

En la invención, se puede formar una subcapa entre el sustrato y la capa de emulsión. Tras formarse la subcapa, se puede aplicar una emulsión descrita anteriormente, tal como por dispersión, a la subcapa, de modo que se pueden prolongar la resistencia al calor y la repelencia al agua. La subcapa puede ser una o más capas.

ES 2 319 962 T3

La subcapa se puede formar aplicando, por ejemplo, por extensión o pulverización una disolución que sirve de subcapa sobre el material base seguido de secado por cualquier medio conocido por un experto en la técnica. La subcapa puede comprender o se produce a partir de una disolución que contiene al menos un agente formador de películas, tal como dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcóxido de silicio, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos. El agente formador de películas puede ser el mismo que el descrito anteriormente.

Se puede usar un disolvente en la preparación de la disolución que sirve como subcapa. Un disolvente adecuado incluye, pero no se limita a ellos, tolueno, xileno, hexano, heptano, éter butílico, acetato de butilo, acetona y combinaciones de dos o más de ellos. La concentración del agente formador de películas en la disolución puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100% en peso, dependiendo del espesor deseado de la subcapa y del tipo de agente formador de películas usado. La concentración general del agente formador de películas en la disolución puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso.

La disolución se puede aplicar sobre el material base por cualquier método conocido tal como método de inmersión, método de pulverización, método de revestimiento por rotación (spin coating) y método de revestimiento por rodillos. Como a menudo se demanda que la subcapa sea capaz de formarse sobre el material base vítreo sin dañar la transparencia, se prefiere el método de inmersión para mantener la transparencia.

También se puede aplicar calor para acelerar el proceso de secado. Usualmente, el secado se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 100-350°C durante 5 minutos a 24 horas.

La capa de revestimiento de la emulsión sustancialmente acuosa se puede formar sobre la subcapa usando el mismo método descrito anteriormente. La descripción anterior de la emulsión se incorpora en esta memoria por brevedad.

Si se desea o es necesario, el material base sobre el que se extiende la emulsión acuosa se puede lavar con agua tras secar para eliminar el tensioactivo restante.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente la invención y no se deben interpretar como que limitan demasiado el alcance de la invención. Los componentes usados son los siguientes.

Como disolución de polisilazano se usó iniciador PERCUMYL D ((C₆H₅-C(CH₃)₂-O-)₂) hecho por Nippon Oil and Fats Co., Ltd. (Japan), a 1 parte en peso, en relación a la sustancia inorgánica de elevado peso molecular CERASET SN hecha por Lanxide Performance Materials, Inc. (Japan), disueltos en tolueno y mezclados. La concentración de la sustancia inorgánica de elevado peso molecular en la disolución fue 10% en peso. CERASET SN tiene la fórmula de



donde R'' es independientemente H o CH=CH₂ y z = 1-20.

Como disolución de dióxido de silicio, se usó ATOLON NSi-500 como estaba. Como disolución de dióxido de titanio, se usó ATOLON NTi-500 como estaba. Como disolución de dióxido de zirconio, se usó ATOLON NZr-500 como estaba. Todos los productos ATOLON están hechos por Nippon Soda Co., Ltd.

Se usó un fluorocarbono, que era una mezcla de perfluoroalquilo representados por R_f-(CH₂)₂-Si(-(O-CH₂CH₂)₂-OCH₃)₃. R_f es F(CF₂)_kCH₂CH₂ (k = 6, 1-2% en peso; k = 8, 62-64% en peso; k = 10, 23-30% en peso; k = 12-18, 2-6% en peso).

Se usó un tensioactivo representado por R_f'-CH₂CH₂-O-(CH₂CH₂O)₁₁-H, y R_f' es un tensioactivo no iónico que es un grupo perfluoroalquilo que tiene 3-18 átomos de carbono. El silicato usado fue un tetrakis(2-(2-metoxietoxi)etil) silicato (Si (DEGM)₄). El organoalcóxido de silicio usado fue CH₃Si(OCH₃)₃.

Ejemplos 1-5

El tensioactivo a 30 partes en peso en relación al silano fluorocarbonado a 100 partes en peso, se disolvió en agua, y se añadió lentamente silano fluorocarbonado al 10% en peso, referido al peso total de la emulsión acuosa mientras se agitaba mediante una técnica de agitación ordinaria (agitador magnético). La auto condensación del silano fluorocarbonado se suprimió, y se mantuvo su estado hidrolizado. Se añadió un regulador del pH mostrado en la Tabla I mientras se medía el pH de la emulsión con un medidor de pH. Cuando se obtuvo un pH recomendado mostrado en la tabla I, se terminó la adición. Además, el compuesto de silicio mostrado en la tabla I se añadió de modo que la razón en moles del compuesto de silicio al silano fluorocarbonado fue 0,45, y después se agitó durante 2 a 4 horas para producir una emulsión acuosa.

ES 2 319 962 T3

La disolución de polisilazano se extendió sobre una plancha de aluminio (JIS1100 de 2,5 cm x 5,0 cm, un espesor de 1 mm) y se secó, de modo que se formó una subcapa. La disolución de polisilazano se extendió mediante un revestimiento por inmersión. En el revestimiento por inmersión, las muestras se dejaron caer a una velocidad de 300 mm/min dentro de la disolución de polisilazano, y se mantuvo su estado durante 5 minutos. Después, las muestras se subieron a una velocidad de 50 mm/min. Tras la extensión, se llevó a cabo el secado a 300°C durante 60 minutos.

La emulsión acuosa se extendió sobre la subcapa y se secó, de modo que se prepararon las muestras. La emulsión acuosa también se extendió mediante revestimiento por inmersión. En el revestimiento por inmersión, las muestras se dejaron caer a una velocidad de 300 mm/min dentro de la emulsión acuosa, y se mantuvo su estado durante 5 minutos. Después, las muestras se subieron a una velocidad de 50 mm/min. Tras la extensión, se llevó a cabo el secado a 200°C durante 60 minutos.

Se dejó caer una alícuota (2 μ l) de agua pura sobre la superficie de la capa de revestimiento de las muestras obtenidas, y se midió el ángulo de contacto mediante un medidor de ángulos de contacto (fabricado por Kyowa Kaimen Kagaku K.K.) como se muestra en la tabla I.

Las muestras se pusieron en un horno a 370°C, y tras un período de tiempo mostrado en la tabla I, se midió el ángulo de contacto de manera similar, como se muestra en la tabla I.

20 Ejemplos comparativos 1-5

En los ejemplos comparativos 1-5, similares al ejemplo 1 excepto por la formación directa de la capa de revestimiento sobre el material base sin instalar la subcapa, se prepararon muestras y se sometieron de manera similar a un ensayo de repelencia al agua mostrado en la tabla I.

En la tabla I, el compuesto de silicio usado fue Si(DEGM)₄ (ejemplos 1, 2 y 3; ejemplos comparativos 1, 2 y 3), organometoxisilano (ejemplos 4 y ejemplos comparativos 4) y aminoalquilalcoxisilano (ejemplos 5 y ejemplos comparativos 5).

30 TABLA I

Ejemplo	1	2	3	4	5	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
regulador del pH ^b	HCl	NH ₃	P	P	P	HCl	NH ₃	P	P	P
pH de la emulsión	2,2	10,8	2,2	2,2	2,2	2,2	10,8	2,2	2,2	2,2
Ángulo-0 ^c	120	115	120	120	120	119	119	120	120	119
Ángulo-40 ^d	93	120	120	127	112	<20	83	103	100	65
Ángulo-50 ^e	74	117	119	126	109	-	57	80	84	-
Ángulo-65 ^f	-	110	114	121	101	-	-	-	-	-

50 ^a Ejemplo comparativo
^b P denota ácido fosfórico
^c Ángulo de repelencia al agua inicial (°)
^d Ángulo de repelencia al agua (°) tras un período de 40 horas a 370°C
^e Ángulo de repelencia al agua (°) tras un período de 50 horas a 370°C
^f Ángulo de repelencia al agua (°) tras un período de 65 horas a 370°C

Comparando los ejemplos 1-5 y los ejemplos comparativos 1-5, está claro que la resistencia al calor y la repelencia al agua se mejoraron considerablemente instalando la subcapa de polisilazano. En el ejemplo 4, en el que el organometoxisilano fue el compuesto de silano y el pH de la emulsión se ajustó con ácido fosfórico, el ángulo de repelencia al agua permaneció esencialmente invariable incluso después de 65 horas a 370°C, demostrando la durabilidad de la capa de revestimiento hidrófuga resistente al calor.

ES 2 319 962 T3

Ejemplos 6-8

El tensioactivo a 30 partes en peso en relación al silano fluorocarbonado a 100 partes en peso, se disolvió en agua, y se añadió lentamente silano fluorocarbonado al 10% en peso, referido al peso total de la emulsión acuosa mientras se agitaba mediante una técnica de agitación ordinaria. La auto condensación del silano fluorocarbonado se suprimió, y se mantuvo su estado hidrolizado. Mientras se medía el pH de la emulsión mediante un medidor de pH, se añadió ácido fosfórico, y se finalizó la adición cuando se obtuvo un pH recomendado mostrado en la tabla II. Además, se añadió un organometoxisilano de modo que la razón en moles del compuesto de silicio al silano fluorocarbonado podía ser 0,45, y después se agitó durante 2-4 horas para producir una emulsión acuosa.

La disolución de agente formador de películas mostrada en la tabla II se extendió sobre una plancha de aluminio (JIS1100 de 2,5 cm x 5,0 cm, espesor 1 mm) y se secó para producir una subcapa. La disolución se extendió mediante un revestimiento por inmersión. En el revestimiento por inmersión, las muestras se dejaron caer a una velocidad de 300 mm/min dentro de la disolución, y se mantuvo su estado durante 5 min. Después, las muestras se subieron a una velocidad de 500 mm/min. Tras la extensión se llevó a cabo el secado a temperatura ambiente durante 1 hora y se llevó a cabo la cocción a 300°C durante 60 min.

La emulsión acuosa se extendió sobre la subcapa y se secó como se describe en los ejemplos 1-5 para producir capas revestidas. El ángulo de contacto se midió como anteriormente y se muestra en la tabla II.

TABLA II

Ejemplo	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
regulador de pH	Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	Ácido fosfórico
pH de la emulsión acuosa	2,2	2,2	2,2
Subcapa	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Ángulo-0 ^c	118	119	119
Ángulo-40 ^d	116	111	110
Ángulo-50 ^e	110	106	102
Ángulo-65 ^f	51	98	96
^{c,d,e,f} Véase notas al pie en la tabla I			

Comparando los ejemplos 6-8 y el ejemplo comparativo 4, se puede ver que, cuando se usaron dióxido de silicio, dióxido de titanio o dióxido de zirconio como subcapa, se obtuvo excelente durabilidad bajo condiciones de temperatura elevada.

Ejemplos 9-11

El tensioactivo a 30 partes en peso en relación al silano fluorocarbonado a 100 partes en peso, se disolvió en agua, y se añadió lentamente silano fluorocarbonado al 10% en peso, referido al peso total de la emulsión acuosa mientras se agitaba mediante una técnica de agitación ordinaria. La auto condensación del silano fluorocarbonado se suprimió, y se mantuvo su estado hidrolizado. Mientras se medía el pH de la emulsión mediante un medidor de pH, se añadió amoníaco, y se finalizó la adición cuando se obtuvo un pH recomendado mostrado en la tabla III. Además, se añadió un silicato (Si(DEGM)₄), de modo que la razón en moles del compuesto de silicio al silano fluorocarbonado podía ser 0,45, y después se agitó durante 2-4 horas, de modo que se preparó una emulsión acuosa.

Las subcapas y capas revestidas que contienen la emulsión se produjeron como se describe en los ejemplos 6-8, seguido de la medida del ángulo de repelencia al agua mostrado en la tabla III.

ES 2 319 962 T3

TABLA III

5	Ejemplo	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
	regulador de pH	Amoniaco	Amoniaco	Amoniaco
10	pH de la emulsión acuosa	10,8	10,8	10,8
	Subcapa	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
15	Ángulo-0 ^c	118	118	118
	Ángulo-40 ^d	110	124	120
20	Ángulo-50 ^e	95	122	116
	Ángulo-65 ^f	56	119	110
25	c,d,e,f Véase notas al pie de la tabla I			

Como se muestra en la tabla, las capas revestidas de los ejemplos 9-11 tenían mucho mejor durabilidad bajo condiciones de temperatura elevada que las del ejemplo comparativo 2, las cuales no contenían una subcapa.

Como se muestra también en los ejemplos 2 y 9-11, está claro que cuando el pH del silicato se ajustó con amoniaco y se usó dióxido de titanio como subcapa, la durabilidad de la capa de revestimiento hidrófuga y resistente al calor mejoró considerablemente.

ES 2 319 962 T3

REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende, o que se produce combinando, una emulsión sustancialmente acuosa y un agente formador de películas, donde dicha emulsión comprende, o se produce combinando, un silano fluorocarbonado o su hidrolizado, un tensioactivo y un compuesto que contiene silicio; dicho silano fluorocarbonado tiene la fórmula de $R_f-(CH_2)_p-Si\{-(O-CH_2CH_2)_n-OR'\}_3$; R_f es un grupo perfluoroalquilo C_{3-18} o sus combinaciones; cada R' es independientemente un grupo alquilo C_{1-3} o sus combinaciones; p es 1 a 4, inclusive; y n es 2 a 10, inclusive; dicho compuesto que contiene silicio es aminosilano, epoxisilano, mercaptosilano o combinaciones de dos o más de ellos; y dicho agente formador de películas es dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos.
2. Un producto que comprende, o se produce combinando, un sustrato, una emulsión y al menos una subcapa entre dicho sustrato y dicha emulsión, donde dicha emulsión es la misma que la descrita en la reivindicación 1; dicha subcapa comprende o se produce a partir de al menos un agente formador de películas; y dicho agente formador de películas es dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos.
3. Un producto según la reivindicación 2, en el que dicho sustrato es metal, vidrio, baldosas cerámicas, ladrillo, hormigón, madera, mampostería, fibra, cuero, plásticos o piedra.
4. Un producto según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto que contiene silicio tiene la fórmula de $Si-R_4$, R_4 es OCH_3 , OCH_2CH_3 , $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$, o sus combinaciones y preferiblemente es $Si-((OCH_2CH_2)_2OCH_3)_4$; y m es 1 a 10, inclusive.
5. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto que contiene silicio es un organoalcoxisilano que tiene la fórmula de $R^1_wSi(OR^2)_{4-w}$, cada R^1 es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 10 carbonos, cada R^2 es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 carbonos, y w es 1 a 3, inclusive; y dicho compuesto que contiene silicio es preferiblemente organometoxisilano.
6. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto que contiene silicio tiene la estructura de $R^3R^4_xSiR^5_y(OR^6)_{3-(x+y)}$ donde R^3 representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino, grupo epoxi, grupo glicidoxi y grupo tiol, y combinaciones de dos o más de ellos; R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 1-5 carbonos o una mezcla de grupos alquilo; $x = 0-1$; $y = 0-1$; y $x + y \leq 2$.
7. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho compuesto que contiene silicio es N-(2-aminoetil) 3-aminopropilmetil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil) 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil metildimetoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxisilano o combinaciones de dos o más de ellos.
8. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho silano fluorocarbonado es un perfluoroalquiletiltris(2-(2-metoxietoxi)etoxi)silano, un perfluoroalquiletil tris(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)silano o sus combinaciones y preferiblemente es $R_f-(CH_2)_2-Si(-(O-CH_2CH_2)_2-OCH_3)_3$ donde R_f es $F(CF_2)_kCH_2CH_2$ y $k = 6-18$.
9. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho tensioactivo tiene valores de HLB mayores que 12, preferiblemente mayores que 16.
10. Un producto según la reivindicación 9, en el que dicho tensioactivo es $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$, $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$, $R_f'-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$, $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$, o sus combinaciones; y R_f' es un grupo perfluoroalquilo que tiene 3 a 18 átomos de carbono.
11. Un producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el pH de dicha emulsión es (1) 4,5 o inferior o (2) 7 o superior.
12. Un proceso que comprende (1) producir una emulsión como se indica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y (2) aplicar dicha emulsión a un sustrato, donde dicha emulsión se produce poniendo en contacto un tensioactivo en agua para producir una mezcla de tensioactivo-agua, poniendo en contacto dicha mezcla de tensioactivo-agua con un silano fluorocarbonado para producir una mezcla de silano-tensioactivo, ajustando opcionalmente el pH de dicha mezcla de silano-tensioactivo para producir una mezcla con pH ajustado, poniendo en contacto dicha mezcla de silano-tensioactivo o dicha mezcla con pH regulado con un compuesto que contiene silicio para producir dicha emulsión; teniendo dicho sustrato revestido sobre él una subcapa; dicho sustrato es como se indica en la reivindicación 3; y dicha subcapa comprende o se produce a partir de al menos un agente formador de películas como se indica en la reivindicación 1.
13. Un proceso que comprende (1) poner en contacto una superficie de un sustrato con al menos un agente formador de películas para producir un sustrato con una subcapa que tiene sobre él una subcapa; (2) poner en contacto

ES 2 319 962 T3

dicho sustrato con una subcapa con una emulsión donde dicho agente formador de películas es como se indica en la reivindicación 2; dicha emulsión es como se indica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11; dicho sustrato es como se indica en la reivindicación 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65