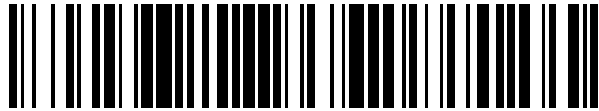


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 357 709**

21 Número de solicitud: 200901865

51 Int. Cl.:

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C04B 41/48 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **17.09.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2011**

Fecha de la concesión: **10.04.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **20.04.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:

**ASOCIACION DE INVESTIGACION DE
INDUSTRIAS DE LA CONSTRUCCION AIDICO
INSTITUTO TECNOLOGICO DE LA CONS
AVDA. BENJAMIN FRANKLIN 17
46980 PATERNA, Valencia, ES**

72 Inventor/es:

**FORRAT PEREZ, VICENTE JAVIER;
GUILLEM LOPEZ, CELIA;
LOPEZ BUENDIA, ANGEL MIGUEL y
ROMERO SANCHEZ, MARIA DOLORES**

74 Agente/Representante:

Molinero Zofio, Félix

54 Título: **RECUBRIMIENTO HIBRIDO ACRILICO-SILOXANO PARA MATERIALES DE CONSTRUCCION Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCION.**

57 Resumen:

Recubrimiento híbrido acrílico-siloxano para materiales de construcción y procedimiento de obtención.

Este invento es un producto para la modificación superficial de sustratos con el fin de reducir su carácter deslizante. Consiste en un recubrimiento adhesivo híbrido orgánico-inorgánico en base agua, con buenas propiedades mecánicas, aplicable a la superficie de un material de revestimiento, para reducir su resbaladidad.

El procedimiento de obtención es una combinación de dos procedimientos:

- IPN (Interpenetrating Polymer Networks).

- Síntesis de híbridos a través del proceso sol-gel.

La combinación de estos dos procedimientos para la fabricación del producto, permite la adición de un mayor porcentaje en peso de silicio en la formulación final sin producirse típicos fenómenos de sedimentación.

ES 2 357 709 B1

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento híbrido acrílico-siloxano para materiales de construcción y procedimiento de obtención.

5 Objeto

El sector industrial al que pertenece este invento es el de los materiales de construcción y particularmente el de los pavimentos fabricados en base a piedra natural, piedra aglomerada, terrazo y cerámica.

10 Este invento consiste en un producto y un procedimiento doble, especialmente concebido para la fabricación de dicho producto.

El producto es un recubrimiento adhesivo híbrido orgánico-inorgánico en base agua, con buenas propiedades mecánicas, aplicable a la superficie de un material de revestimiento, con el objeto de reducir su resbaladidad.

15 El método de obtención es una combinación de dos procedimientos:

- Síntesis de híbridos IPN (Interpenetrating Polymer Networks).
- 20 - Incorporación de Si a través del proceso sol-gel.

La combinación de estos dos procedimientos para la fabricación del producto, permite la adición de un mayor porcentaje en peso de silicio en la formulación final sin producirse típicos fenómenos de aglomeración. La formación de enlaces químicos Si-O-Si a través de este proceso de invención confiere a los recubrimientos notables propiedades.

Antecedentes de la invención

30 Según informes sobre estadísticas de accidentes domésticos y de ocio, un 50% son producidos por caídas en el uso del edificio y, concretamente, entre las causas que producen dichos accidentes se encuentra la caída en el mismo nivel por resbalamiento con un 18,41% (DADO, 2001). Este tipo de accidente es también una causa de lesiones en accidentes laborales (Pacios *et al*, 2002).

35 Actualmente existe normativa en la que se especifica que el suelo sea, no resbaladizo, o no deslizante, tal como el Real Decreto 486/1997, del 14 de abril, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud en los lugares de trabajo o las normativas referentes a accesibilidad redactadas por las Comunidades Autónomas, que hacen referencia, en distintos puntos, a suelos o pavimentos no deslizantes.

40 Existen ensayos normalizados que permiten evaluar y estudiar los parámetros que hacen un suelo más o menos deslizante y a los que se deben someter aquellos materiales que se quiera destinar a la instalación de pavimentos.

El desarrollo completo de esta exigencia obliga a identificar las zonas en las que es necesario utilizar un pavimento que ofrezca resistencia al resbalamiento, así como clasificar los materiales empleados en pavimentación según su contribución al resbalamiento. El primer aspecto es responsabilidad de la administración como respuesta al tipo de accidentes, grupo de población afectado, lesiones,... En el segundo aspecto, los fabricantes han tenido un papel activo con la finalidad de promover sus productos ante supuestas reservas de los técnicos.

45 Entre las soluciones posibles a este problema se encuentra la protección del material de construcción con un recubrimiento polimérico. Los polímeros más ampliamente utilizados para la protección de revestimientos en construcción son resinas de silicona y siloxano, resinas acrílicas y polímeros fluorados. Por lo que se puede tener en cuenta su uso como tratamientos de protección antideslizamiento de materiales de construcción, teniendo en cuenta la particularidad de que deben tener elevadas propiedades tribológicas para que su efecto en un pavimento sea duradero.

50 Las resinas acrílicas son, con diferencia, los polímeros más empleados y estudiados en el sector de la restauración de revestimientos gracias a sus excelentes características consolidantes, de transparencia, claridad y resistencia a la radiación UV, calor y a condiciones meteorológicas adversas durante largos períodos de tiempo. En bibliografía se encuentran una gran cantidad de estudios científicos sobre este tipo de protectores, siendo destacables los trabajos realizados por M. Lazzari y O. Chiantore sobre protectores acrílicos comerciales del tipo Paraloid (Acryloid en el mercado americano) y los efectos que a nivel molecular produce su exposición a la radiación UV y a la temperatura.

55 Los estudios realizados con los polímeros acrílicos que se acaban de describir corresponden a productos formulados en base disolvente. En la actualidad, por razones medioambientales y riesgos en la salud asociados a la exposición prolongada a disolventes, existe un rechazo cada vez mayor a este tipo de productos, lo que está forzando a su sustitución por formulaciones en base acuosa con características similares. El agua, a diferencia de la mayoría de disolventes orgánicos, es un disolvente económico, no inflamable y, sobre todo, no tóxico. Además, se

persigue el cumplimiento de la Directiva Europea 2004/42/CE de 21 de abril de 2004 la cual introduce limitaciones importantes en el contenido de COV (Compuestos Orgánicos Volátiles) cuyo ámbito de aplicación incluye los recubrimientos aplicados a los edificios, carpintería y estructuras asociadas para fines decorativos, funcionales o de protección.

En cuanto a la utilización los polímeros acrílicos en dispersión acuosa obtenidos mediante un proceso de polimerización en emulsión su evaluación como recubrimiento protector es muy favorable respecto a las siguientes propiedades: adhesión, estabilidad química, propiedades ópticas, estabilidad frente a la degradación por radiación ultravioleta.

Aprovechando las propiedades de los polímeros acrílicos se puede tratar de mejorar el recubrimiento hecho con este tipo de materiales con el fin de conferirle propiedades adicionales. Este objetivo se puede alcanzar mediante el uso de polímeros híbridos orgánico-inorgánico que combinan las características típicas de los polímeros orgánicos con las propias de los materiales cerámicos inorgánicos. Estas propiedades se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Propiedades de los recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos

Orgánico	Inorgánico
• Facilidad de procesado	• Dureza
• Flexibilidad	• Resistencia a la abrasión
• Tenacidad	• Inercia química
• Durabilidad	• Resistencia a la degradación atmosférica
• Baja densidad	• Transparencia óptica
	• Retardancia a la llama
	• Baja permeabilidad a gas

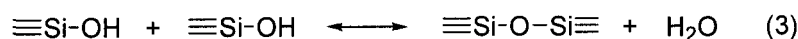
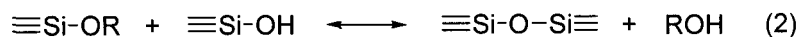
La síntesis de de polímeros híbridos se puede llevar a cabo mediante diferentes procedimientos, pero la que aquí se presenta consiste en la combinación de dos rutas sintéticas: síntesis de sistemas híbridos IPN (Interpenetrating Polymer Network) y proceso sol-gel. Con ello se consigue la incorporación de un mayor porcentaje de silicio en la composición del producto final, lo cual se traduce en un aumento de las propiedades tribológicas y antideslizantes del recubrimiento, con ventajas claras en la problemática de suelos previamente descrita.

La metodología de formación de híbridos IPN permite obtener materiales que contengan dos polímeros, cada uno de los cuales en forma de red. Estrictamente hablando, un IPN debe cumplir las siguientes premisas: (1) los dos polímeros deben sintetizarse y/o entrecruzarse en presencia del otro, (2) los dos polímeros deben poseer cinéticas de reacción similares y (3) los dos polímeros no deben sufrir una separación de fases. Sin embargo, y a pesar de estas férreas restricciones, en la bibliografía científica se aceptan como IPNs los sistemas en los que únicamente uno de los polímeros se encuentra entrecruzado, lo que ocurre cuando los polímeros se obtienen por vías diferentes, o los sistemas compuestos por polímeros con cinéticas de reacción muy diferentes.

Por otro lado, en la actualidad existen distintos procedimientos para obtener materiales híbridos nanoestructurados pero el método sol-gel está siendo cada vez más usado (Yang *et al.* 2002) ya que es un método simple, reproducible, flexible, de bajo coste y sobre todo es importante resaltar es que no necesita temperatura. El proceso conocido como sol-gel se basa en reacciones hidrólisis-condensación de precursores como pueden ser los alcóxidos metálicos $M(OR)_4$. La finalidad es conseguir dispersar fases inorgánicas a nivel molecular las cuales están interconectadas tridimensionalmente a un polímero orgánico. La estructura final posee propiedades muy superiores en comparación con las técnicas tradicionales de incorporación de compuestos inorgánicos. En el proceso sol-gel la fase inorgánica se forma *in situ*, mediante reacciones de hidrólisis condensación de alcóxidos metálicos (normalmente de silicio) mediante las siguientes reacciones, en las que R representa el grupo alquilo (Esquema 1):

Esquema 1

Reacciones de hidrólisis-condensación (sol-gel) para la formación de híbridos orgánico-inorgánico



(1) Hidrólisis

(2) Condensación de alcohol

(3) Condensación de agua

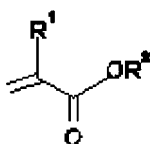
Para llevar a cabo la combinación de las técnicas de formación de híbridos IPN y sol-gel para la obtención de polímeros acrílicos-siloxano, en primer lugar se obtiene el polímero reticulado, utilizando en dicho proceso de polimerización los monómeros acrílicos correspondientes, así como los precursores derivados de organosilanos para la obtención final del sistema híbrido orgánico-inorgánico. En segundo lugar, dicho sistema polimérico, que consta de grupos hidroxilo libres, es capaz de reaccionar con otras especies de silanos no polimerizables a través de reacciones de hidrólisis-condensación (proceso sol-gel), consiguiendo en este caso un aporte extra de silicio sin apreciarse fenómenos frecuentes en este tipo de compuestos como son la gelificación o aglomeración de las partículas de silicio.

Relacionadas con esta temática se hallan iniciativas de síntesis de emulsiones acrílicas en base agua a través del proceso de polimerización en emulsión y su uso como recubrimientos. En otros casos, el grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica está controlado por una especie de polisiloxano. Este tipo de co-polímeros se preparan a través de un proceso de polimerización radicalaria en la que interviene al menos un monómero que puede formar radicales, un monómero precursor de polisiloxano y una especie de silicio que puede formar radicales. La mayoría de productos así preparados se destinan a la formulación de recubrimientos, pinturas, masillas y adhesivos. No obstante, con ninguno de los métodos que constituyen el estado de la técnica de la presente invención se consigue alcanzar el porcentaje de silicio que con las condiciones aquí reivindicadas se obtiene. Además, mediante la formulación del híbrido propuesto se persigue un material de recubrimiento con distintas propiedades, capaz de modificar la superficie del material que recubre mejorando su resistencia al deslizamiento sin variar sus propiedades ópticas. La principal ventaja de que el material sea híbrido orgánico-inorgánico es el aporte de propiedades de microdureza y resistencia al rayado, que hace que no se altere en el tiempo.

Descripción de la invención

Este invento es un producto para la modificación superficial de sustratos con el fin de reducir su carácter deslizante, que comprende:

a) Dos o más monómeros acrílicos de fórmula general (I) en donde R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo funcional alquilo seleccionado de sustituyentes metilo, etilo o butilo.



b) Un organosilano insaturado de fórmula general (II)



en donde R^1 es un grupo alquilo, seleccionado de los sustituyentes metilo y etilo. R^2 es un grupo funcional alqueno-terminal seleccionado de sustituyentes vinilo o 3-metacriloxipropilo.

c) Un éster silícico de fórmula general (III):



5

en donde R es un grupo alquilo, seleccionado de los sustituyentes metilo y etilo, el cual se incorpora tanto en el proceso de polimerización como de forma posterior.

10

Los monómeros acrílicos empleados como componentes (I) en el proceso de la invención para dar lugar al esqueleto carbonado de los polímeros son preferiblemente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico o ácido metacrílico. Dichas especies se hacen polimerizar como mezclas de 2 o más monómeros.

15

Además, es preferible utilizar como componente (II) en el proceso de polimerización viniltrimetoxisilano, viniltrióxido de silicio o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Como componente (III) es preferible utilizar tetrametoxisilano y tetraetoxisilano. La adición se lleva a cabo una vez obtenido el poliácido correspondiente.

20

En lo que respecta a las cantidades relativas de los monómeros acrílicos utilizados (I) durante la invención, la razón en peso preferible metacrilato de alquilo/acrilato de alquilo es de 44:56 a 52:48, siendo esta última la proporción más preferible. Por otra parte, es preferible emplear razones en peso ésteres acrílicos/ácido acrílico desde 90:10 hasta 99:1, siendo aún más preferible la proporción 95:5 de ambos tipos de monómeros.

25

En el caso de utilizar un vinilalcoxisilano (II) como monómero en el proceso de polimerización radicalaria, es preferible emplear un porcentaje en peso del 1% con respecto al total de sólidos.

30

Las cantidades relativas de éster de silicio utilizadas tras la obtención del polímero son preferiblemente del 0.5 al 40% en peso con respecto al total de la emulsión, siendo aún más preferible emplear cantidades entre el 1-30% en peso.

35

Como surfactante, es preferible utilizar surfactantes aniónicos convencionales, y más concretamente, es preferible emplear dodecilsulfato de sodio. De igual forma, es preferible emplear entre 0.05-0.30% en peso de surfactante aniónico con respecto al peso total de la emulsión.

40

Para llevar a cabo la reacción de polimerización, es preferible emplear un iniciador de radicales soluble en agua. En concreto, aún más preferible es el peroxodisulfato de potasio, en un 0.16% en peso con respecto al peso total de la emulsión.

Ejemplo

45

La reacción de polimerización se lleva a cabo en un matraz reactor de vidrio encamisado, para permitir la circulación del baño de calefacción. Para la mezcla de los monómeros durante el proceso se dispone de una varilla agitadora metálica en forma de hélice conectada a un agitador mecánico Heidolph RZR 2102 Control y de un termómetro de alcohol escala opal para controlar la temperatura del medio de reacción.

50

En primer lugar, se pesa la disolución correspondiente de NaHCO_3 en agua destilada, agitando con una varilla para asegurar su total disolución. Se vierte dicha disolución en el matraz reactor y se purga con N_2 seco para asegurar la desgasificación de dicha disolución.

55

A continuación, se conecta la circulación de agua a 65°C por la camisa del reactor y se pesan los reactivos. Cuando la temperatura del medio de reacción se encuentra cercana a la de reacción, se extrae una alícuota de la disolución de NaHCO_3 que se utiliza para disolver el iniciador peroxodisulfato de potasio (KPS). Seguidamente, se introduce el surfactante en porciones sucesivas.

60

El siguiente paso es la adición directa de los monómeros acrílicos y alquenalcoxisilanos, con el porcentaje en peso correspondiente. La mezcla de reacción se mantiene en agitación mecánica durante 5 minutos para conseguir una mejor homogeneidad. Finalmente, se introduce la disolución del iniciador KPS en agua destilada.

65

A partir de gravimetría se determina que la reacción fue completa. Se detiene la agitación y se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente. A una cantidad conocida de la emulsión acuosa correspondiente se añade NH_4OH al 25% hasta conseguir un pH cercano a 10. Mientras tanto, se prepara una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) y agua destilada en una proporción determinada, dejándola en agitación durante 5 minutos. Después, se adiciona una determinada fracción en peso de esta disolución a la correspondiente emulsión acuosa previamente basificada y se mantiene en agitación durante 30 minutos.

Las distintas emulsiones poliméricas se dejan reposar durante 1 h y se adiciona coalescente BYK 346 con el fin de optimizar la humectación del sustrato. Finalmente, las emulsiones así obtenidas se utilizan como recubrimientos de piedra natural y se realizaron distintos ensayos para evaluar la calidad de dichos recubrimientos.

La Tabla 2 describe la composición de distintos polímeros acrílicos (formulación 1 a 8) y polímeros híbridos (formulación 9 a 17).

TABLA 2

Formulaciones de las correspondientes emulsiones acrílicas.

Para determinar la adhesión con el sustrato, se efectúa el ensayo de corte enrejado según las norma DIN EN ISO 2409. El grado de clasificación ISO de adhesión corresponde en orden creciente de 5 hasta 0

Ejemplo	MONÓMEROS ACRÍLICOS (%w/w)					ORGANOSILANOS (%w/w)			TEOS ⁹	Si ¹⁰
	MMA ¹	EA ²	BA ³	AA ⁴	AMA ⁵	Dynasytan MEMO ⁶	Dynasytan VTMO ⁷	Dynasytan VTEO ⁸		
1	47.5	-	47.5	5	-	-	-	-	-	-
2	48.75	-	48.75	-	2.5	-	-	-	-	-
3	47.5	-	47.5	-	5	-	-	-	-	-
4	46.25	-	46.25	-	7.5	-	-	-	-	-
5	47.5	-	47.5	-	10	-	-	-	-	-
6	47.5	47.5	-	5	-	-	-	-	-	-
7	45	45	-	10	-	-	-	-	-	-
8	47.5	47.5	-	-	5	-	-	-	-	-
9	51	-	46	-	2	-	-	0.5	0.5	0.14
10	45.3	-	40.9	-	1.8	-	-	0.5	11.5	1.7
11	40.8	-	36.8	-	1.6	-	-	0.4	20.4	2.8
12	51	-	46	-	2	0.5	-	-	0.5	0.12
13	45.3	-	40.9	-	1.8	0.5	-	-	11.5	1.6
14	40.8	-	36.8	-	1.6	0.4	-	-	20.4	2.8
15	51	-	46	-	2	-	0.5	-	0.5	0.16
16	45.3	-	40.9	-	1.8	0.5	-	-	11.5	1.7
17	40.8	-	36.8	-	1.6	0.4	-	-	20.4	2.8

¹MMA: metacrilato de metilo

²EA: acrilato de etilo

³BA: acrilato de butilo

⁴AA: ácido acrílico

⁵AMA: ácido metacrílico

⁶Dynasytan MEMO: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

⁷Dyansylan VTMO: viniltrimetoxisilano

⁸Dyansylan VTEO: viniltriethoxisilano

⁹TEOS: tetraetoxisilano (contenido total adicionado tras los procesos IPN y sol-gel con respecto a los monómeros)

¹⁰Si: porcentaje de Si en peso total en el polímero

Las propiedades tribológicas de los distintos recubrimientos acrílicos se determinan mediante dos tipos de ensayos: en primer lugar se mide la dureza mediante ensayos de microdureza Vickers a recubrimientos aplicados a sustratos de piedra natural siguiendo la normativa *UNE-EN 14205:2004*.

Ver Figura 1: Resultados de microdureza Vickers.

En segundo lugar se determina la resistencia al rayado de los recubrimientos acrílicos una vez aplicados una vez aplicados sobre placas de aluminio, realizando el experimento según la norma *UNE-EN ISO 1518:1992*.

Ver Figura 2: Resultados de resistencia al rayado (soporte: aluminio).

5 Los recubrimientos híbridos obtenidos mediante la combinación de técnicas IPN y sol-gel empleando 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan MEMO) como organosilano (formulaciones 12 y 13) consiguen valores de microdureza y resistencia al rayado muy elevados en comparación con los recubrimientos orgánicos en base agua convencionales, por lo que estos híbridos se consideran óptimos en cuanto a propiedades tribológicas. La modificación estructural producida en las formulaciones 12 y 13 se pone de manifiesto en el incremento de la temperatura de transición vítrea, que pasa de 34°C en la formulación 2, a 45°C en la Formulación 13 (ver Figuras 6 y 7).

15 La resistencia al ataque químico de los recubrimientos aplicados se determina según norma *UNE-EN ISO 10545-13* (Tabla 3).

TABLA 3

Resultados del ensayo de resistencia al ataque químico

DISOLUCIONES DE ENSAYO

EJEMPLO	NH ₄ Cl	HCl 3%	ÁC. CÍTRICO (100g/l)	KOH (100g/l)
1	C	A	B	B
2	B	A	C	A
3	A	C	C	A
4	B	C	C	A
5	C	C	C	B
6	B	C	C	A
7	A	C	C	A
8	A	C	C	A
9	A	C	A	A
10	A	C	A	A
11	A	B	C	A
12	A	C	A	B
13	A	C	B	A
14	A	C	C	A
15	A	C	C	A
16	A	C	C	A
17	A	C	C	A

60 A: sin efecto visible

B: clara modificación de aspecto

C: Pérdida parcial o completa de la superficie original

65

En líneas generales, los recubrimientos híbridos muestran similar comportamiento frente al ataque a ácidos fuertes. No obstante, muestran mejor resistencia al ataque por parte de álcalis, independientemente de la naturaleza de los monómeros utilizados en el proceso de polimerización. Por tanto, la combinación de ambas metodologías de síntesis da lugar a recubrimientos protectores que influyen positivamente en la durabilidad del material de construcción.

El ensayo de resistencia a las manchas se efectuó según la norma para Baldosas Cerámicas *UNE-EN-ISO10545-14* (Tabla 4).

TABLA 4

Resultados del ensayo de resistencia a las manchas

AGENTES DE MANCHAS							
EJEMPLO	Cr ₂ O ₃	Solución yodo	Aceite de oliva	Vino	Café	Ketchup	
1	A	B	A	C	B	A	
2	A	B	A	A	A	B	
3	A	B	C	C	A	A	
4	A	B	A	B	A	B	
5	A	B	A	B	A	B	
6	A	B	A	C	A	A	
7	C	B	A	C	B	B	
8	C	B	A	C	A	B	
9	C	B	A	A	A	A	
10	C	B	C	C	A	A	
11	A	B	C	B	A	A	
12	A	B	A	C	A	B	
13	A	B	A	C	A	A	
14	A	B	A	C	A	A	
15	B	B	A	A	A	B	
16	A	B	A	C	A	A	
17	A	C	C	C	A	B	

A: mancha eliminada con agua o agente limpiador de pH neutro

B: elimina parcialmente el revestimiento

C: mancha permanente del sustrato de piedra natural

Los recubrimientos híbridos sintetizados muestran prácticamente en su totalidad un comportamiento similar, mostrando un buen comportamiento frente a agentes de manchado persistentes como el óxido de cromo (III) en disolución, aceite de oliva, ketchup y café.

Para determinar el grado antideslizante de los distintos recubrimientos acrílico-polisiloxano se emplea el ensayo de deslizamiento con péndulo según la norma *UNE-EN-1341:2002 Anexo D*. El ejemplo número 18 corresponde al sustrato de piedra natural sin tratar.

Ver Figura 3: Resultados de deslizamiento en condiciones secas.

Ver Figura 4: Resultados de deslizamiento en condiciones húmedas.

En condiciones secas, los recubrimientos híbridos ofrecen excelentes valores de coeficientes de deslizamiento. En condiciones húmedas, se observa un leve aumento en el coeficiente de deslizamiento con respecto a los recubrimientos acrílicos convencionales, siendo las formulaciones 12-13 las que muestran los valores más altos. Con estos datos se llega a la conclusión de que los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico presentan en seco y en húmedo valores de resistencia al deslizamiento aptos para su empleo en interiores al igual que los recubrimientos acrílicos. No obstante, la ventaja de los híbridos frente a los acrílicos son las mayores propiedades tribológicas, lo que garantiza la resistencia al desgaste del pavimento y por tanto la durabilidad de la resistencia al deslizamiento.

Ventajas del invento

Ventaja 1: La metodología llevada a cabo en el proceso de invención combina la formación de híbridos IPN (Interpenetrating Polymer Networks) con la síntesis de híbridos a través del proceso sol-gel. Esta combinación de rutas sintéticas permite la adición de un mayor porcentaje en peso de silicio en la formulación final sin producirse típicos fenómenos de aglomeración. Las emulsiones acuosas resultantes, por tanto, ganan una notable estabilidad durante un tiempo de almacenamiento más prolongado.

Ventaja 2: En base a lo anteriormente comentado en la ventaja 1, y debido a su composición química, el producto final ofrece buenas prestaciones protectoras en su aplicación como recubrimientos de materiales de construcción de revestimiento. Por un lado, la formación de enlaces Si-O-Si (especies de siloxano) confiere buenas propiedades antideslizantes, haciendo al material de construcción apto para su empleo en zonas interiores.

Ventaja 3: Se consiguen recubrimientos híbridos con notables propiedades tribológicas, esto es, buena resistencia al rayado y microdureza en comparación con los recubrimientos orgánicos en base agua.

Ventaja 4: Los recubrimientos híbridos obtenidos por combinación de ambas técnicas experimentales mejoran la durabilidad del material de construcción de revestimiento, ya que le otorgan buena resistencia química frente a ácidos y álcalis, así como buena resistencia a las manchas.

Ventaja 5: El espesor del recubrimiento antideslizante es inferior a $10\ \mu\text{m}$.

Ventaja 6: Presenta una adecuada adhesión. Los grupos funcionales polares del recubrimiento acrílico (hidroxilo, siloxanos...) son capaces de interactuar con los grupos polares superficiales del sustrato pétreo, formando enlaces que dan lugar al fenómeno de adhesión.

Ventaja 7: Presenta elevada resistencia química, tanto a ácidos como álcalis incluso a espesores muy bajos ($<5\ \mu\text{m}$).

Descripción de dibujos

Para complementar la descripción de este invento y con el objeto de facilitar la comprensión de sus características, se acompañan con carácter ilustrativo y no limitativo, las figuras siguientes:

Figura 1: Resultados de microdureza Vickers.

Figura 2: Resultados de resistencia al rayado (soporte: aluminio).

Figura 3: Resultados de deslizamiento en condiciones secas.

Figura 4: Resultados de deslizamiento en condiciones húmedas.

Figura 5: Espectros FT-IR de: (a) polímero acrílico; (b) polímero híbrido acrílico-siloxano.

Figura 6: Temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente a la formulación 2 (polímero acrílico; $T_g = 34^\circ\text{C}$).

Figura 7: Temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente a la formulación 13 (híbrido acrílico-siloxano con un 1.6% Si; $T_g = 45^\circ\text{C}$).

Figura 8: Temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente a la formulación 14 (híbrido acrílico-siloxano con un 12.8% Si; $T_{g1} = 45^\circ\text{C}$; $T_{g2} = 61^\circ\text{C}$).

Figura 9A: Formulación 12. Dispersión de partículas de sílice en el polímero híbrido a través de micrografías TEM (20.000 aumentos).

Figura 9B: Formulación 14. Dispersión de partículas de sílice en el polímero híbrido a través de micrografías TEM (20.000 aumentos).

La formulación 12 corresponde a una estructura híbrida (una sola fase), mientras que la formulación 14, puesto que se observan dos fases, por exceso de sílice en la matriz polimérica.

Realización preferente de la invención

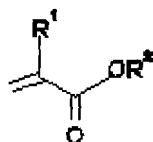
A continuación se describe un ejemplo de un procedimiento de obtención preferente del producto antideslizante:

- 5 La reacción de polimerización se lleva a cabo en un matraz reactor de vidrio encamisado, para permitir la circulación del baño de calefacción. Para la mezcla de los monómeros durante el proceso se dispone de una varilla agitadora metálica en forma de hélice conectada a un agitador mecánico *Heidolph RZR 2102 Control* y de un termómetro de alcohol escala opal para controlar la temperatura del medio de reacción.
- 10
- En primer lugar, se pesa la disolución correspondiente de NaHCO_3 en agua destilada, agitando con una varilla para asegurar su total disolución. Se vierte dicha disolución en el matraz reactor y se purga con N_2 seco para asegurar la desgasificación de dicha disolución.
 - A continuación, se conecta la circulación de agua a 65°C por la camisa del reactor y se pesan los reactivos. Cuando la temperatura del medio de reacción se encuentra cercana a la de reacción, se extrae una alícuota de la disolución de NaHCO_3 que se utiliza para disolver el iniciador peroxodisulfato de potasio (KPS). Seguidamente, se introduce el surfactante en porciones sucesivas.
 - El siguiente paso consiste en la adición directa de los monómeros acrílicos y alquenalcoxisilanos, con el porcentaje en peso correspondiente. La mezcla de reacción se mantiene en agitación mecánica durante 5 minutos para conseguir una mejor homogeneidad. Finalmente, se introduce la disolución del iniciador KPS en agua destilada.
 - Mediante gravimetría se determina que la reacción se haya completado. Se detiene la agitación y se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente. A una cantidad conocida de la emulsión acuosa correspondiente se le añade NH_4OH al 25% hasta conseguir un pH cercano a 10. Mientras tanto, se prepara una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) y agua destilada en una proporción determinada, dejándola en agitación durante 5 minutos. Después, se adiciona una determinada fracción en peso de esta disolución a la correspondiente emulsión acuosa previamente basificada y se mantiene en agitación durante 30 minutos.
 - Las distintas emulsiones poliméricas se dejan reposar durante 1 h y se adiciona coalescente BYK 346 con el fin de optimizar la humectación del sustrato.
 - Finalmente se realizan distintos ensayos para evaluar la calidad de dichos recubrimientos.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento híbrido acrílico-siloxano para materiales de construcción especialmente concebido para su fabricación, **caracterizado** porque, su composición es la siguiente:

a) Dos o mas monómeros acrílicos de fórmula general (I) seleccionados de metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico o ácido metacrílico en donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R² es un átomo de hidrógeno o un grupo funcional alquilo seleccionado de sustituyentes metilo, etilo o butilo.



b) Un organosilano insaturado de fórmula general (II)



en donde R¹ es un grupo alquilo, seleccionado de los sustituyentes metilo y etilo. R² es un grupo funcional alqueno-terminal seleccionado de sustituyentes vinilo o 3-metacriloxipropilo.

c) Un éster silícico de fórmula general (III):



en donde R es un grupo alquilo, seleccionado de los sustituyentes metilo y etilo, el cual se incorpora tanto en el proceso de polimerización como de forma posterior.

d) La razón en peso preferible metacrilato de alquilo/acrilato de alquilo es de 44:56 a 52:48, y razones en peso de ésteres acrílicos/ácido acrílico desde 90:10 hasta 99:1.

e) Se emplea como componente (II) en el proceso de polimerización el vinilalcoxisilano previamente seleccionado de viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

f) En el caso de utilizar un vinilalcoxisilano (II) como monómero en el proceso de polimerización radicalaria, es preferiblemente emplear un porcentaje en peso del 1% con respecto al total del contenido en sólidos.

g) Como componente (III) se emplea un éster de silicio previamente seleccionado de tetrametoxisilano y tetraetoxisilano. Las cantidades relativas utilizadas rondan el intervalo del 1 al 30% en peso con respecto al contenido total de la emulsión.

2. Procedimiento doble, de obtención de un recubrimiento híbrido acrílico-siloxano para materiales de construcción **caracterizado** porque, consta de los dos procedimientos y pasos siguientes, aplicados uno a continuación del otro:

- Síntesis de híbridos IPN (Interpenetrating Polymer Networks).
- Incorporación de silicio a través del proceso sol-gel.

Paso 1: En un matraz reactor de 500 mL se adiciona una disolución de NaHCO₃ en agua destilada (0.1% en peso), agitando con una varilla para asegurar su total disolución, purgándose después con N₂ seco para asegurar su desgasificación.

Paso 2: Se conecta la circulación de agua a 65°C por la camisa del reactor y se pesan los reactivos. Cuando la temperatura del medio de reacción se encuentra cercana a la de reacción, se extrae una alícuota de la disolución de NaHCO₃ que se utiliza para disolver el iniciador peroxodisulfato de potasio (KPS). Seguidamente, se introduce el surfactante en porciones sucesivas.

Paso 3: Se adicionan los monómeros acrílicos y alquenalcoxisilanos, con el porcentaje en peso correspondiente. La mezcla de reacción se mantiene en agitación mecánica durante 5 minutos para conseguir una mejor homogeneidad. Finalmente, se introduce la disolución del iniciador KPS en agua destilada.

ES 2 357 709 B1

Paso 4: Se lleva a cabo el seguimiento de la reacción a partir de métodos gravimétricos. Cuando la reacción se completa, se detiene la agitación y se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente. A una cantidad conocida de la emulsión acuosa correspondiente se añade NH_4OH al 25% hasta conseguir un pH cercano a 10. Mientras tanto, se prepara una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) y agua destilada en una proporción determinada, dejándola en agitación durante 5 minutos. Después, se adiciona una determinada fracción en peso de esta disolución a la correspondiente emulsión acuosa previamente basificada y se mantiene en agitación durante 30 minutos.

Paso 5: Las distintas emulsiones poliméricas se dejan reposar durante 1 h y se adiciona coalescente BYK 346 con el fin de optimizar la humectación del sustrato.

Paso 6: Se realizan distintos ensayos para evaluar la calidad de dichos recubrimientos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

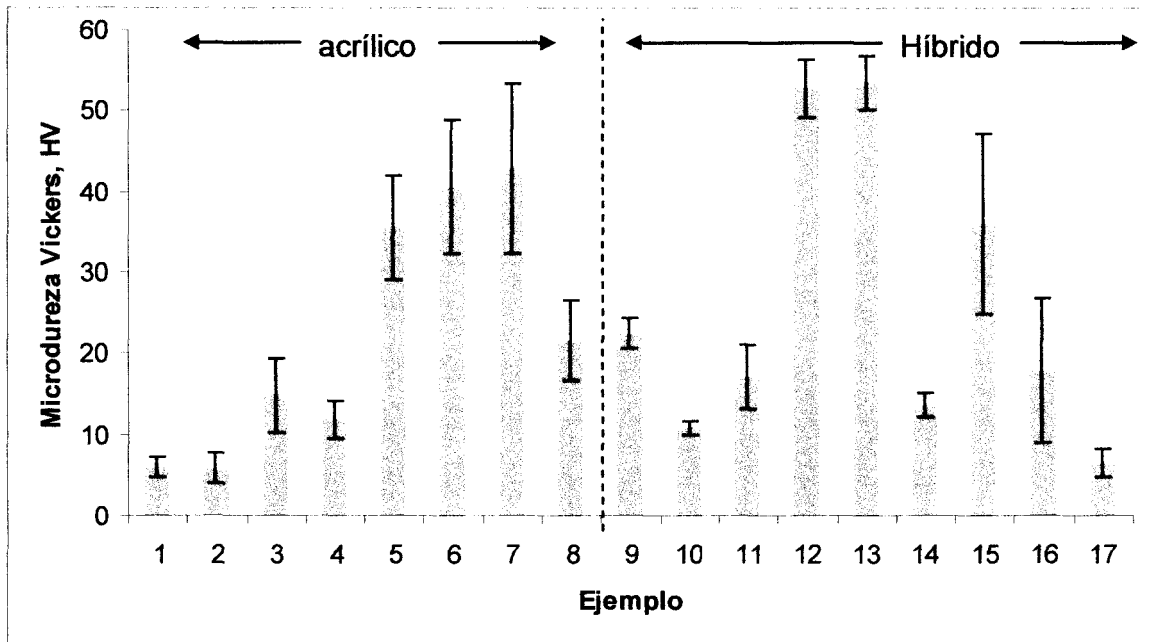


FIGURA 1

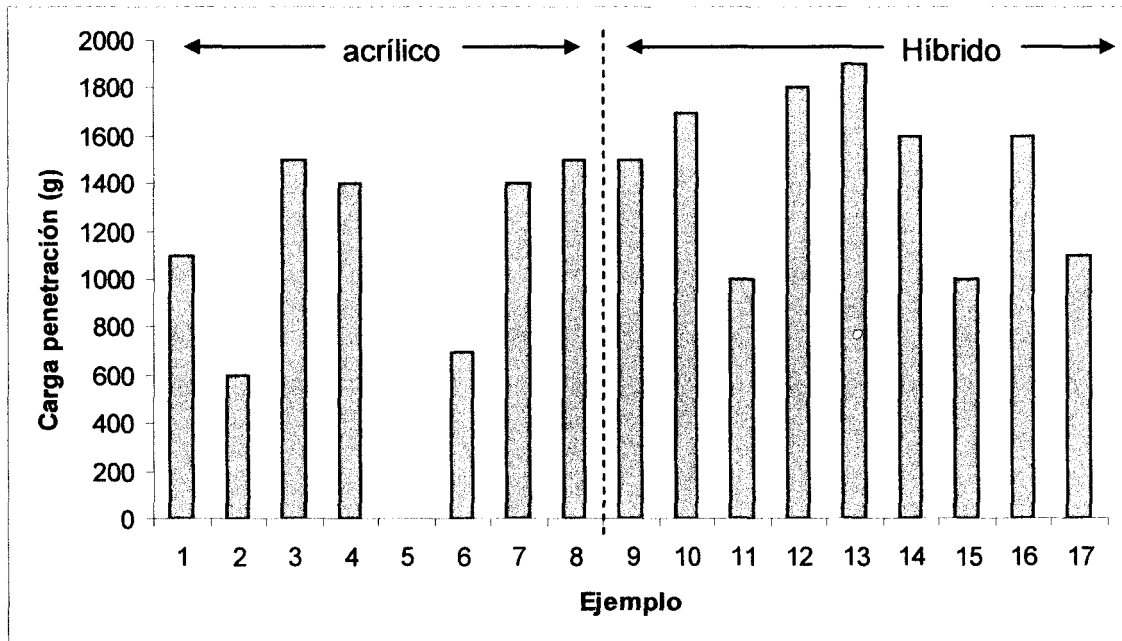


FIGURA 2

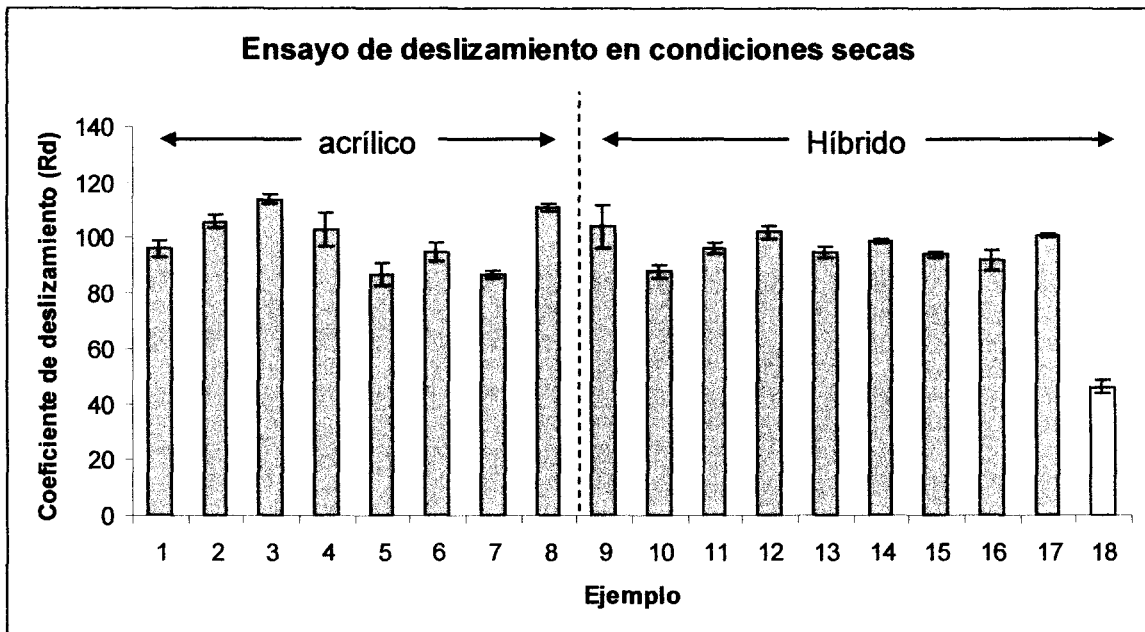


FIGURA 3

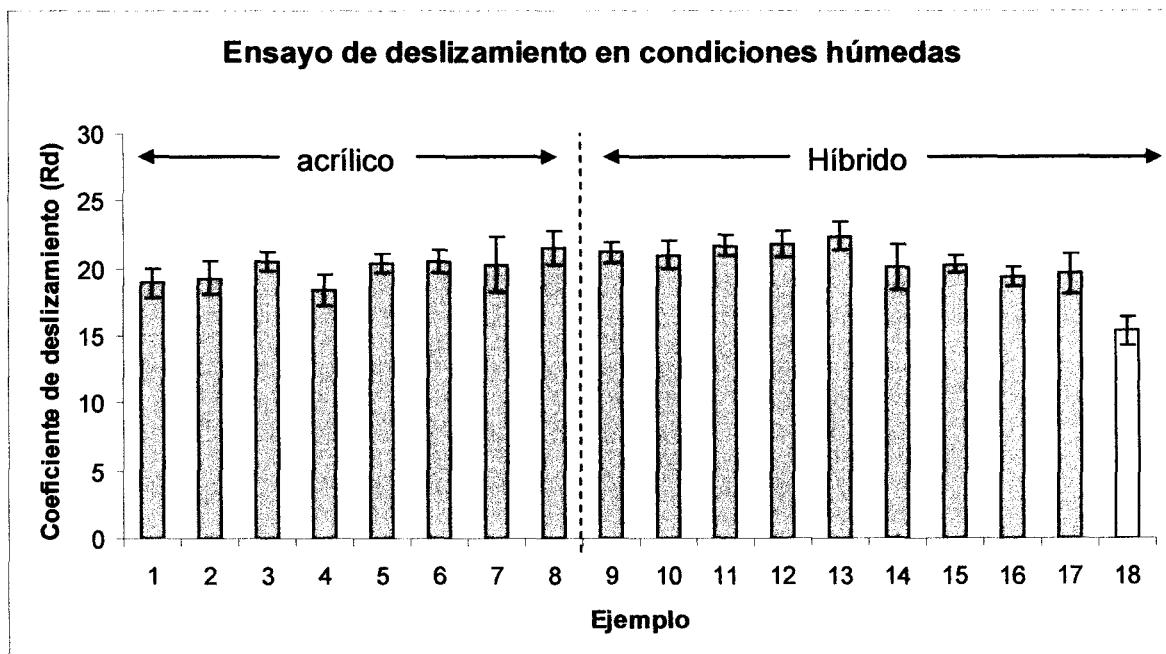


FIGURA 4

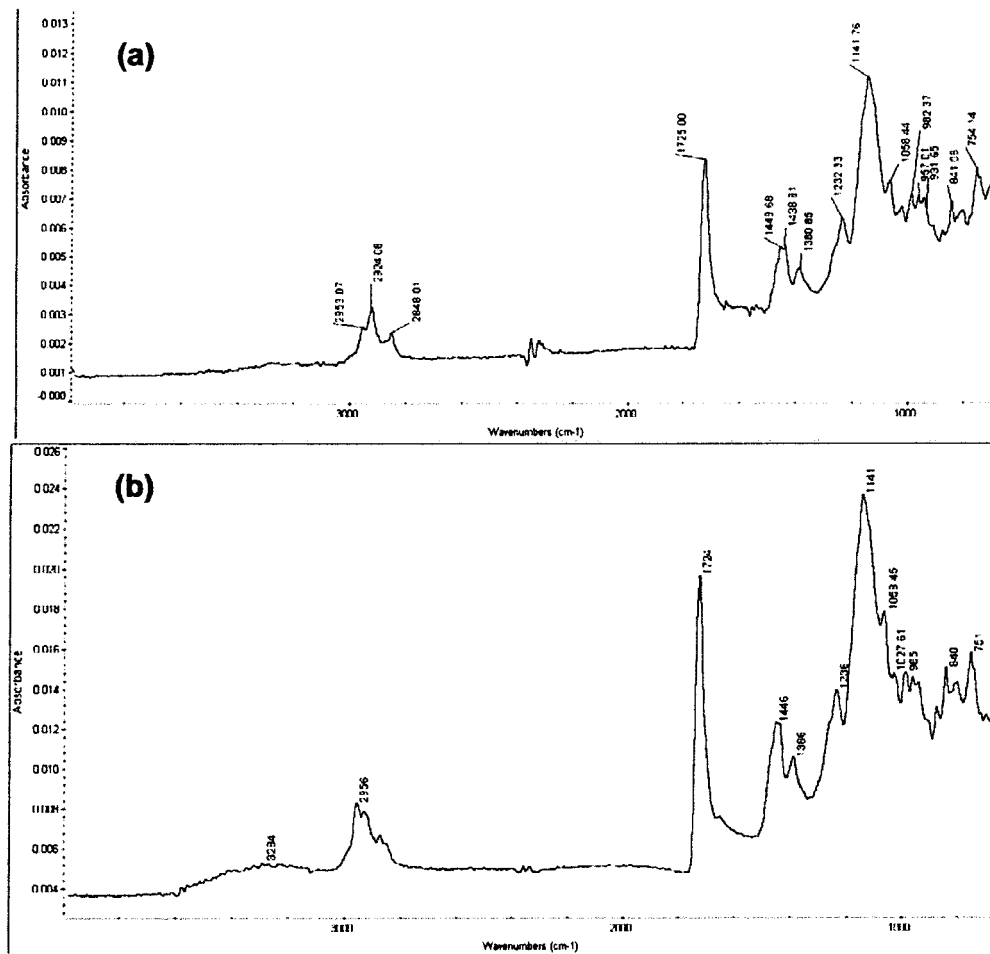


FIGURA 5

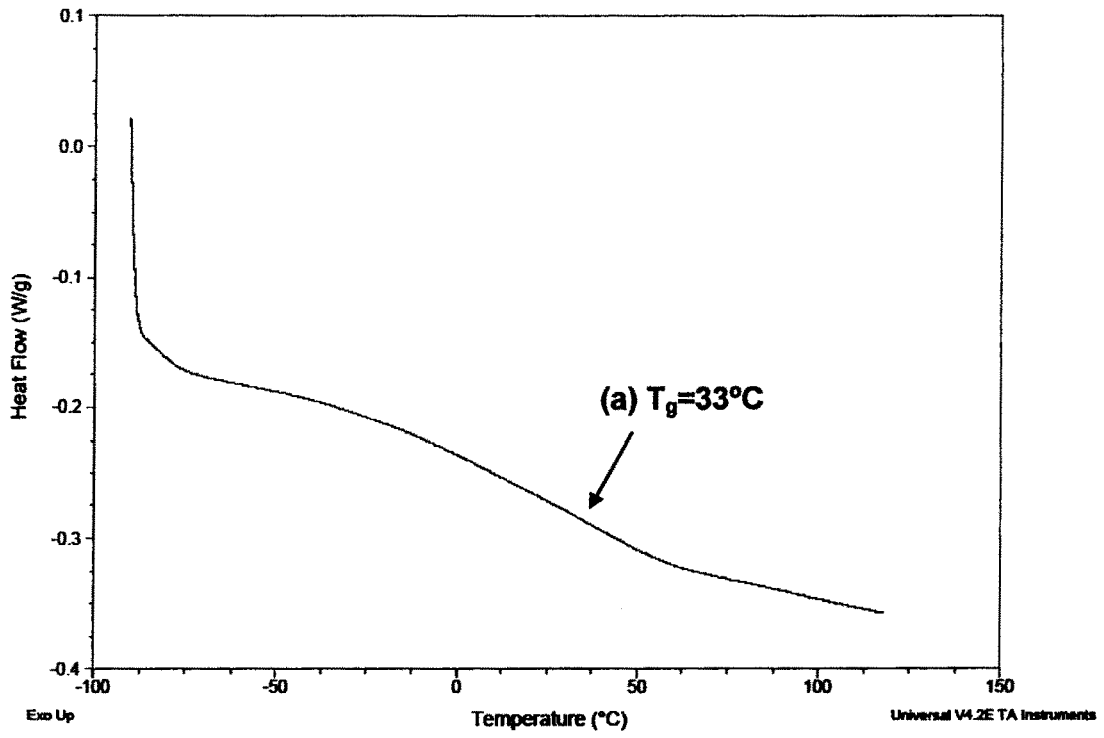


FIGURA 6

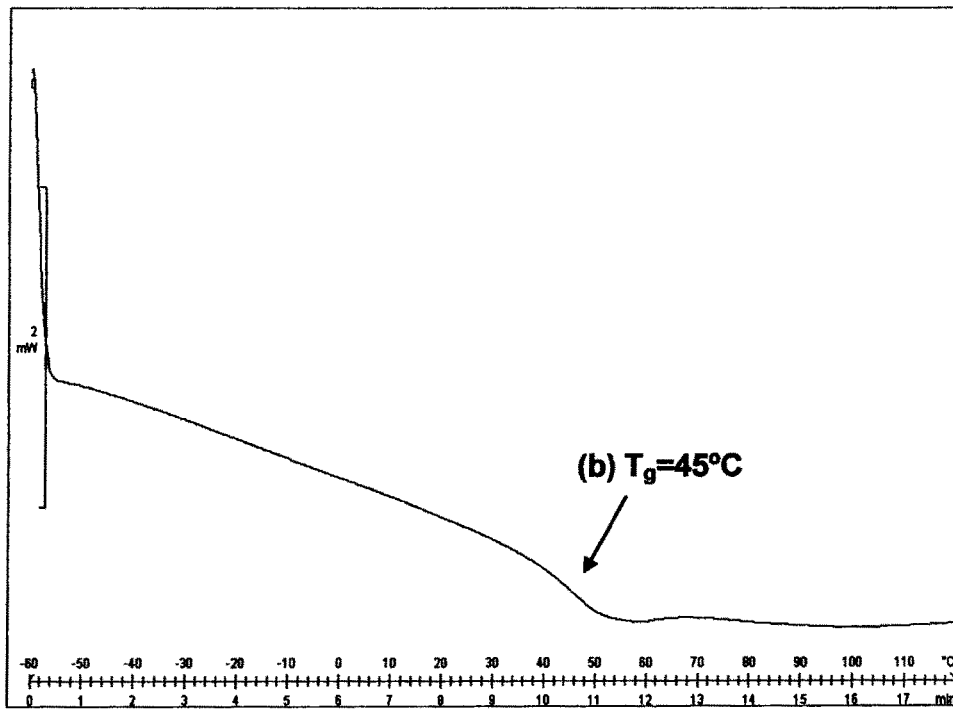


FIGURA 7

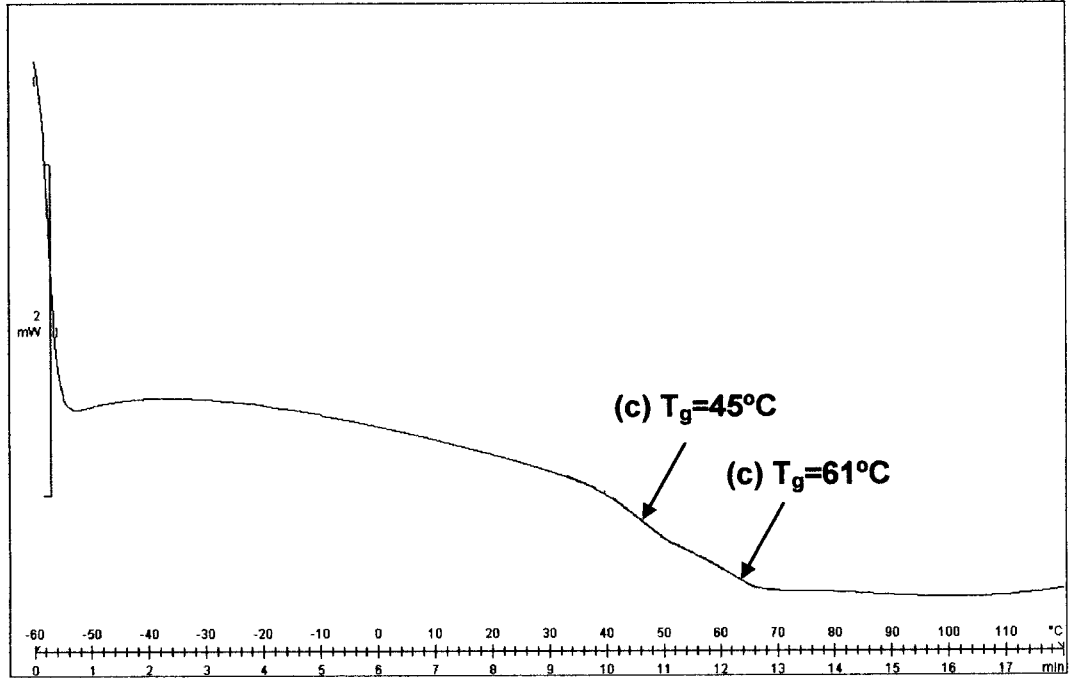


FIGURA 8

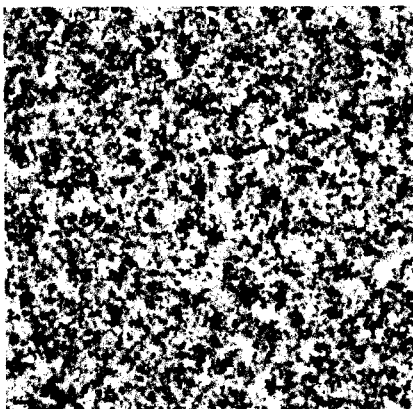


FIGURA 9A

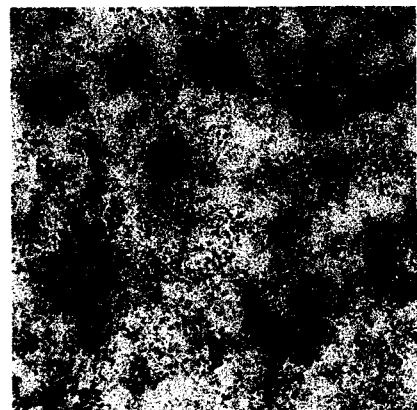


FIGURA 9B



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200901865

22 Fecha de presentación de la solicitud: 17.09.2009

32 Fecha de prioridad: 00-00-0000
00-00-0000
00-00-0000

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WATANABE, M. et al. Acrylic Polymer/Silica Organic-Inorganic Hybrid Emulsions for Coating Materials: Role of the Silane Coupling Agent. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006, Vol. 44, páginas 4736-4742. Ver Procedimiento Experimental; Tablas 1 y 2.	1,2
A	COSTA ROR et al. Structural Control in Poly(butylacrylate)-Silica Hybrids by Modifying Polymer-Silica Interactions. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, Vol. 27, páginas 343-354. Ver Experimental.	1,2
A	BROSTOW WITOLD et al. Synthesis and Characterization of Poly(methyl acrylate) + SiO2 Hybrids", e-polymers, 2008 [serial en línea], [recuperado 30.09.2010]. Recuperado de Internet: <URL: http://www.e-polymers.org/journal/abstract.cfm?abstract_id=2042. Ver página 9.	1,2
A	WEI, Y et al. Organic-inorganic hybrid materials: relations of thermal and mechanical properties with structures. Materials Science and Engineering C, 1998, Vol. 6, páginas 91-98. Ver sección experimental 2.1.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.09.2010

Examinador
M. del Carmen Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C04B 41/48 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

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

C09D, C08L, C09K, C04B

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

INVENES,EPODOC, WPI, NPL, XP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.09.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2	SÍ
	Reivindicaciones 1	
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones _____	SÍ
	Reivindicaciones 1,2	

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 44, pp 4736-4742.	2006

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

El objeto de la invención es un recubrimiento híbrido acrílico-siloxano y su procedimiento de obtención.

NOVEDAD (Art. Art. 6.1. LP)

El documento D01 divulga un recubrimiento acrílico-siloxano compuesto por los monómeros acrílicos metacrilato de butilo (BMA) y acrilato de butilo (BA), 3-metacriloxipropiltrióxido de silicio (MPTES) como organosilano insaturado y tetraetoxisilano (TEOS) como éster silícico. Como organosilano también se puede utilizar el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) (Tabla 1). El recubrimiento híbrido se sintetiza en dos etapas. En la primera se hacen reaccionar los monómeros acrílicos y el organosilano en medio acuoso en presencia de un surfactante (SDS; dodecilsulfato de sodio) y el iniciador KPS (peroxodisulfato de potasio) en un reactor purgado con nitrógeno y calentado a 80°C. En una segunda etapa se lleva a cabo un proceso sol-gel a temperatura ambiente mediante la incorporación gradual de TEOS a la emulsión polimérica obtenida en la primera etapa con agitación constante (Ver Procedimiento Experimental). De esta forma, se consigue un 15 o un 20% de sílice frente al polímero acrílico suponiendo una conversión completa de TEOS (Tabla 2).

En vista a lo divulgado en D01 la reivindicación 1 carece de novedad (Art. 6.1. LP).

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1. LP)

La diferencia del documento D01 con el objeto de la reivindicación 2 de procedimiento radica en llevar a cabo el procedimiento sol gel en medio básico. Dado que es conocido del estado de la técnica la realización del proceso sol gel del tetraetoxisilano (TEOS) en medios básicos y ácidos, y en ausencia de una justificación técnica en descripción de un efecto técnico sorprendente asociado a la realización del proceso sol gel en la emulsión acuosa polimérica basificada, se considera que la reivindicación 2 carece de actividad inventiva.