



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 811 649

21) Número de solicitud: 201900145

(51) Int. Cl.:

C04B 41/49 (2006.01) C01B 33/14 (2006.01) E04G 23/02 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

Α1

22) Fecha de presentación:

12.09.2019

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

12.03.2021

71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%) Centro Cultural Reina Sofía, Paseo Carlos III, nº 9 11003 Cadiz (Cádiz) ES

(72) Inventor/es:

MOSQUERA DÍAZ, María Jesús; ZARZUELA SÁNCHEZ, Rafael y MARTÍNEZ CARRASCOSA, Luis Antonio

(54) Título: Un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción

(57) Resumen:

Un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción.

La presente invención se refiere a un producto específicamente diseñado para protección de materiales de construcción, que dota al material de propiedades hidrofugantes, y además, por efecto de la radiación solar, produce un fenómeno de hidrofilia inducida que genera, en contacto con agua, propiedades superoleofóbicas, facilitando la eliminación de cualquier mancha depositada en su superficie, al tiempo que mantiene el comportamiento hidrófobo en el interior del material de construcción no expuesto a la radiación solar.

# **DESCRIPCIÓN**

Un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción

#### 5 Sector de la técnica

10

La presente invención se refiere a un producto específicamente diseñado para protección de materiales de construcción, que dota al material de propiedades hidrofugantes y además, por efecto de la radiación solar, se produce un fenómeno de hidrofilia inducida que genera, en contacto con agua, propiedades superoleofóbicas que facilita la eliminación de cualquier mancha depositada en su superficie.

## Antecedentes de la invención

El agua es el principal vehículo de los agentes de degradación que afectan a los materiales de construcción, en procesos tales como cristalización de sales, ciclos hielo- deshielo, colonización de microorganismos, etc. (Romano P et al., Constr. Build. Mater., 47, 827, 2013; Jacques D et al., Cem. Concr. Res., 40, 1306, 2010; Pan X et al., Constr. Build. Mater., 132, 578, 2017). Por ello, la aplicación de productos hidrofugantes que reducen la absorción de agua es una solución ampliamente empleada para aumentar la vida útil de los materiales de construcción. La mayoría de estos productos contienen alquilsiloxanos que penetran en la estructura porosa de los materiales, debido a su baja viscosidad, y polimerizan in situ por medio de una ruta sol-gel. La reducción de energía superficial debido a la presencia de grupos orgánicos dota a los materiales tratados de propiedades hidrofugantes, reduciendo la absorción de agua (Pan X., Constr. Build. Maten, 132, 578, 2017; Pan X et al., Constr. Build. Mater., 133, 81, 2017).

Por otro lado, en los últimos años se han desarrollado productos superhidrofugantes que se caracterizan por poseer una elevada hidrofobicidad (ángulos de contacto estáticos superiores a 150° y una elevada repelencia (histéresis entre ángulo de avance y retroceso inferior a 10°). (Moradi S et al., Colloid Polym. Sci., 291, 317, 2013; Lafuma A et al., Nat. Mater., 2, 457, 2003; KochKetal., SoftMatter, 5, 1386, 2009). Esta elevada repelencia dota a estas superficies de propiedades auto-limpiantes. En concreto, el agua es capaz de capturar cualquier especie de naturaleza hidrofílica de su superficie (Fürstner R., Langmuir, 21, 956, 2005; Manoudis PN et al., Surf. Coatings Technol., 203, 1322, 2009; Fació DS et al., Nanotechnology, 28, 2017).

La superhidrofobicidad es obtenida por la combinación de una baja energía superficial y la creación de rugosidad que promueve un estado Cassie-Baxter. En este estado, las gotas de agua permanecen sobre los picos de rugosidad, formándose una interfase sólido-aire (Cassie ABD., Trans. Faraday Soc., 40, 546, 1944; Gao L et al., Langmuir, 25, 14105, 2009; Fürstner R et al., Langmuir, 21, 956, 2005). De acuerdo con esta estrategia, nuestro grupo de investigación ha desarrollado productos superhidrofugantes con aplicación en materiales en construcción (Fació DS et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 7517, 2013; Carrascosa LAM et al., Nanotechnology, 27, 2016) y a una patente (N° ES2423356). Estos productos son obtenidos mediante una sencilla ruta sol-gel, en la cual un oligómero de sílice es mezclado con un oligómero orgánico (polidimetilsiloxano, PDMS), que reduce la energía superficial, y nanopartículas (NPs) de sílice, que crean una superficie Cassie-Baxter. Además, se añade un surfactante no iónico, el cual aumenta el tamaño de poro del xerogel obtenido, evitando su fractura.

50

30

35

40

45

No obstante, la solución previamente descrita no presenta efectividad auto-limpiante en el caso de manchas/contaminantes de naturaleza oleosa. En los materiales de construcción, la

obtención de materiales de construcción con capacidad repelentes a sustancias oleosas es un reto clave por dos razones:

- (i) la mayor parte de la suciedad en fachadas es debida a compuestos de esta naturaleza, entre los que se incluyen los contaminantes originados por la polución atmosférica y los grafitis.
  - (ii) la durabilidad de las superficie superhidrofugantes es afectada por la contaminación debida a sustancias oleosas, lo que promueve la pérdida de su acción auto-limpiante (Li L et al., Chem. Rec., 118, 2017).

En la actualidad, la obtención de materiales de construcción con propiedades oleofóbicas se consigue, únicamente, mediante el uso de compuestos fluorados (Fació DS et al., Nanotechnology, 28, 2017; Mosquera MJ et al., Puré Appl. Chem., 90, 551, 2018; Aslanidou D et al. Mater. Des., 108, 736, 2016; Aslanidou D. et al. Materials, 11, 585, 2018), con todas las limitaciones medioambientales implicadas en su aplicación. En cuanto a la superoleofobidad, se requiere la formación de una estructura rugosa compleja (con forma de hongo o T), como descrito en la literatura (Darmanin T et al., Mater. Today, 18, 273, 2015; Xue Z et al., J. Polym. Sci. Parí B Polym. Phys., 50, 1209, 2012; Yong J et al., Chem. Soc. Rev., 46, 4168, 2017). La obtención de estas estructuras complejas implica tediosos procesos difícilmente aplicables en los materiales de construcción.

Recientemente, se ha desarrollado una estrategia para producir superficies auto- limpiantes, basada en la capacidad de las escamas de los peces para mantenerse limpias, incluso en medios acuosos contaminados. La presencia de grupos polares de naturaleza hidrofílica en las escamas, combinado con su estructura en forma de micropapilas crea un estado Cassie-Baxter, en el cual la interfase sólido-aire es sustituida por una interfase sólido-agua que evita el contacto de los contaminantes oleosos con dichas escamas (*Liu M et al., Adv. Mater., 21, 665, 2009; Yong J et al., J. Mater. Chem. A, 5, 25249, 2017*). Basado en este comportamiento se han diseñado diferentes materiales con aplicación como filtros de separación agua-aceite (*Wang Y et al., J. Mater. Chem. A, 5, 3759, 2017*). No obstante, la aplicación de esta estrategia en el caso de materiales de construcción, convertiría al material en hidrofílico, permitiendo la entrada de agua en su estructura, principal vehículo de los agentes de degradación en edificios.

En esta invención, se ha empleado una estrategia que permite dotar a la superficie del material de construcción de propiedades superhidrofílicas mientras su estructura interior posee propiedades hidrofugantes, y por tanto, se evita la absorción de agua. Para ello, se emplea un óxido metálico, capaz de inducir superhidrofilia en contacto con la radiación solar mientras el material no expuesto mantiene el comportamiento hidrófobo, impidiendo la penetración de agua en su estructura.

## Explicación de la invención

El producto objeto de la invención es un sol que posee reducida viscosidad, y por tanto puede ser aplicado por métodos simples (pulverización, brocha...), in situ, sobre cualquier edificio o cualquier otro elemento arquitectónico y además, penetra en la estructura porosa del material de construcción.

El sol está compuesto por:

50

5

10

15

20

25

30

(i) Un oligómero de sílice, que polimeriza de forma espontánea en la estructura porosa del material de construcción, mediante un clásico proceso sol-gel.

- (ii) Un tensioactivo no-iónico (con una concentración superior a la concentración micelar crítica) y agua. El tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferiblemente n- octilamina. Este tensioactivo juega dos papeles fundamentales: (1) actúa como catalizador básico de la reacción sol-gel, y (2) genera un gel mesoporoso libre de fracturas, mediante un mecanismo de micelas inversas (Fació DS et al., Microporous Mesoporous Mater., 247, 166, 2017).
- (iii) Agua, para promover la hidrólisis del oligómero de sílice, generando grupos silanol que, gracias a su elevada reactividad, originan la polimerización de los oligómeros mediante reacciones de condensación, dando origen al xerogel.
- (iv) Un compuesto con grupos funcionales con baja energía superficial, capaz de dotar al material de propiedades hidrofugantes. En este grupo se incluyen alquilalcoxisilanos, alquilsilanos, alquilsiloxanos y perfluoroalquilsiloxanos, preferentemente siendo este un polidimetilsilosano (PDMS), con una concentración del 10%v/v.
- (v) Nanopartículas de un óxido metálico con propiedades fotocatalíticas, empleadas para inducir superhidrofilia. La proporción de este componente está comprendida entre el 2 y el 10%p/v. Estas nanopartículas son preferentemente de TiO<sub>2</sub>, con una concentración del 5%p/v.
- 20 Las nanopartículas del óxido metálico tienen un doble objetivo:

5

10

15

25

30

35

40

45

- (1) Crear una rugosidad característica de un estado Cassie-Baxter. La sinergia creada entre los componentes (iii) y (iv) dota al material de propiedades superhidrofugantes en caso de no producirse contacto del recubrimiento con la luz solar (Fació DS., ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 7517, 2013; Fació DS et al., Nanotechnology, 28, 265601, 2017; Carrascosa LAM., Nanotechnology, 27, 2016) y patentes previas (N° ES2423356).
- (2) En presencia de radiación solar, se produce un fenómeno de superhidrofilia inducida como consecuencia de sus propiedades fotocatalíticas (*Watanabe T et al., Thin Solid Films, 351, 260, 1999; Rudakova A V. et al., J. Colloid Interface Sci., 466, 452, 2016; J. Photochem. Photobiol. A Chem., 367, 397, 2018; Velayi E et al., Appl. Suri. Sci., 441, 156, 2018), produciendo un efecto superoleofóbico en contacto con agua. Este efecto dota al material de construcción de habilidad auto-limpiante frente a contaminantes de naturaleza oleosa. Por otra parte, el producto que no se encuentra en contacto con la luz solar, situado en el interior de la estructura porosa del material de construcción mantiene sus propiedades hidrofugantes, evitando la penetración de agua.*

Un segundo aspecto de la presente invención es el procedimiento de obtención del producto anteriormente descrito. Este procedimiento consiste en una sencilla ruta sol- gel, que incluye las siguientes etapas:

En primer lugar, se realiza la mezcla del oligómero de sílice y el compuesto de baja energía superficial. Posteriormente, se dispersan las nanopartículas del óxido metálico. Finalmente, se adiciona agua y el tensioactivo, este último en una proporción superior a su concentración micelar crítica, y se procede a la homogenización.

Con el procedimeinto descrito, se obtiene un sol con estabilidad superior a 12 meses, lo que permite su almacenamiento con fines comerciales.

El producto puede ser aplicado sobre cualquier material de construcción de naturaleza porosa. Dada la baja viscosidad del producto (alrededor de 6 mPa-s), es posible usar métodos de

aplicación típicamente empleados en el campo de los materiales de construcción (pulverización, cepillo, brocha, etc.).

# Breve descripción de las figuras

5

15

20

25

30

35

40

50

- **FIGURA 1.-** Fotografías de la sección transversal de una probeta de mortero de cemento blanco, mostrando la penetración del producto objeto de la invención.
- FIGURA 2.- Topografía de las muestras de mortero de cemento blanco. Imágenes de SEM (primera fila), imágenes 3D de AFM (segunda fila), y perfiles 2D de rugosidad, (a) Sin tratar y (b) tratadas.
  - **FIGURA 3.-** Gotas de cloroformo depositadas sobre muestras de mortero de cemento blanco sumergidas en agua, (a) Superficie superhidrófoba, y (b) superficie superhidrofílica. Se incluyen los valores de los ángulos de contacto de gotas de cloroformo depositadas sobre los morteros evaluados.
  - **FIGURA 4.-** Capturas de pantalla de gotas de cloroformo rodando sobre muestras de mortero de cemento blanco bajo agua, (a-d) Superficie superhidrófoba, (e-h) superficie superhidrofílica.
  - **FIGURA 5.-** Capturas de pantalla del efecto auto-limpiante de las muestras de mortero de cemento blanco, (a-d) Superficie superhidrófoba manchada con polvo de teja, (e-h) superficie superhidrófoba manchada con polvo de teja contaminado con ácido oleico, (i-l) superficie superhidrofílica manchada con polvo de teja contaminado con ácido oleico.
  - **FIGURA 6.-** Fotografías de la sección transversal de una muestra de mortero de cemento.
  - **FIGURA 7.-** Imágenes de SEM de la superficie de los morteros de cemento, (a) Sin tratar y (b) tratada.
  - **FIGURA 8.-** Capturas de pantalla de gotas de cloroformo rodando sobre muestras de mortero de cemento bajo agua, (a-c) Superficie superhidrófoba, (d-f) superficie superhidrofílica.

## Realización preferente de la invención

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle el producto objeto de la invención, se describen los resultados obtenidos en nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el Ejemplo 1 se describe la síntesis de un producto preparado de acuerdo con el método descrito, y su aplicación sobre morteros de cemento blanco comerciales, suministrados por la empresa Hermesa Stone S.L. Posteriormente, se describe la evaluación de la eficacia del producto sobre los morteros tratados. En el segundo ejemplo, el producto preparado en el Ejemplo 1 se aplica sobre morteros de cemento preparados de acuerdo a la norma UNE-EN 12390-2, y posteriormente envejecidos mediante ciclos de hielo-deshielo.

# 45 **Ejemplo 1**

El producto objeto de la invención fue preparado de acuerdo a la siguiente ruta de síntesis: Un oligómero de sílice (Wacker TES40, de Wacker Chemie) fue mezclado con un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales (PDMS, suministrado por ABCR). Posteriormente, se dispersaron nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> (Aroxide P25, de Evonik) en el sol, empleando una sonda de ultrasonidos (2 minutos, 1 W-mL<sup>-1</sup>). Finalmente, se adicionó agua y el

tensioactivo (n-octilamina, de Sigma Aldrich), y se homogeneizó la mezcla con la sonda de ultrasonidos (8 minutos, 2 W-mL<sup>-1</sup>). Las proporciones TES40, PDMS, n-octilamina y agua fueron 89.67, 10.00, 0.08 and 0.25%v/v, respectivamente. En cuanto a las NPs de TiO<sub>2</sub>, se añadieron en una proporción del 5% en peso, respecto del volumen total del sol.

5

10

Con el fin de comprobar si el producto sintetizado presenta una viscosidad adecuada para su aplicación sobre materiales de construcción, se realizó su medida empleando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+). La temperatura del experimento se mantuvo constante a 25°C, usando para ello un baño termostático recirculado. El producto presentó una viscosidad de 6.3 mPs, un valor similar al que poseen los productos de impregnación típicamente usados en materiales de construcción. (Carrascosa LAM., Nanotechnology, 27, 2016; Pinho L et al., Appl. Catal. B Environ., 178, 144, 2015). Por tanto, se asegura su adecuada penetración en este tipo de sustratos.

15

Además, se evaluó la espontaneidad de la transición sol-gel del producto. Para ello, se depositaron 3 mL de sol en placas Petri de plástico. El producto gelificó en 24 horas debido al papel jugado por la n-octilamina como catalizador básico (Fació DS., Microporous Mesoporous Mater., 247, 166, 2017; Mosquera MJ et al., Langmuir, 24, 2772, 2008). Es importante destacar que la gelificación del producto sucede de forma espontánea pero no inmediata. De esta forma se asegura la penetración del producto dentro de la estructura porosa del material de construcción. El producto también mostró estabilidad en bote cerrado superior a 12 meses.

25

20

El producto preparado se aplicó, en forma de sol, mediante pulverización (2 bar, 10 segundos), sobre probetas de 3.5 x 3.5 x 3.5 cm³ de mortero de cemento blanco suministradas por la empresa Hermesa Stone S.L. (porosidad abierta de aproximadamente 12%). Las muestras de mortero de cemento fueron fabricadas empleando un cemento Portland blanco tipo I y arena calcárea (é 1-6 mm). Las relaciones agua:cemento (p/p) y cemento:arena (p/p) fueron 1:2 y 1:5, respectivamente. Los morteros fueron curados bajo agua a 21 ± 2°C, durante 28 días.

30

El consumo fue calculado (cantidad de producto absorbido) pesando las probetas antes e inmediatamente después de ser tratadas, obteniéndose un valor aproximado de 150 g-m<sup>-2</sup>. Este valor bajo valor de absorción puede ser debido a la baja porosidad del sustrato. Tras la aplicación, las muestras se dejaron secar hasta alcanzar peso constante. Todos los ensayos y resultados descritos a continuación se realizaron 6 meses tras la aplicación del producto.

35

40

En primer lugar, se evaluó la penetración del producto. Para ello, las muestras se cortaron con el fin de obtener secciones transversales de las mismas, y se depositaron, sobre dichas secciones, gotas de una disolución de azul de metileno en etanol. La zona en la que ha penetrado en producto reduce significativamente su porosidad, y por tanto, el colorante se acumula en la superficie, generando un color más intenso en dicha zona. Adicionalmente, la mayor afinidad del gel de sílice por dicho colorante puede favorecer este fenómeno. En la Figura 1, se puede observar claramente esta diferencia cromática que pone de manifiesto que el producto ha penetrado aproximadamente 4 mm. La baja porosidad de este tipo de morteros produce una baja absorción de producto que directamente incide en estos valores de penetración.

45

50

A continuación, se evaluaron los posibles efectos negativos derivados de la aplicación de productos que podrían limitar su aplicación: cambio del color del sustrato y reducción de permeabilidad al vapor de agua. En lo que concierne al cambio de color, se utilizó un espectrofotómetro de reflexión para sólidos modelo ColorFlex de Hunterlab, con las siguientes condiciones: iluminante D65, observador  $10^{\circ}$  y estándar CIEL\*a\*b\*, se determinó la diferencia de color total ( $\Delta$ E\*). El valor obtenido fue inferior a 1, siendo imperceptible para el ojo humano

(el valor umbral de percepción se encuentra entre 3 y 5) y por lo tanto, adecuado para su uso en el campo de la construcción e incluso, en las 35 situaciones más exigentes, como en los edificios y elementos del Patrimonio Cultural (*Pinto APF et al., J. Cult. Herit., 9, 38, 2008; Rodrigues JD et al., J. Cult. Herit., 8, 32, 2007*).

Por otro lado, la reducción de difusividad al vapor fue evaluada mediante un aparato desarrollado en nuestro grupo de investigación (Mosquera MJ et al., Cem. Concr. Res., 32, 1883, 2002), obteniéndose una reducción de aproximadamente el 45%. De acuerdo a la literatura (Rodrigues JD., J. Cult. Herit., 8, 32, 2007), valores de reducción de difusividad inferiores al 50% se consideran aceptable para la aplicación en materiales de construcción.

La topografía superficial de las muestras de hormigón sin tratar y tratadas juega un papel fundamental en las propiedades de humectación. En concreto, la obtención de un estado Cassie-Baxter, mediante el desarrollo de una nano-rugosidad inducida, es un requerimiento imprescindible para obtener un comportamiento superhidrofugante (Gao L, Langmuir, 25, 14105, 2009; Kosak Sóz C et al., Polym. (United Kingdom), 62, 118, 2015; Nosonovsky M et al., Microsyst. Technol., 11, 535, 2005). La rugosidad superficial creada por el producto aplicado sobre las probetas objeto de estudio fue evaluada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, modelo NovaNanoSEM 450, de FEI) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, modelo Dulcinea de Nanotec).

Las micrografías de SEM, Figura 2 (fila superior), muestran una evidente modificación de la superficie tras la aplicación del producto. La superficie sin tratar (Figura 2a) presentó un aspecto irregular con granos minerales claramente visibles, típicos de materiales heterogéneos, tales como el hormigón. Por el contrario, las superficies tratadas (Figura 2b) mostraron una estructura compacta compuesta por NPs densamente empaquetadas, demostrando la formación de un recubrimiento sobre la superficie. Dicho recubrimiento está constituido por la matriz de sílice que cumple dos funciones (*Pinho L et al., Appl. Surf. Sci., 275, 389, 2013*): (1) actúa como puente entre los granos de mineral y cubre los poros del sustrato, aumentando su compactación, y (2) actúa como una matriz para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, mejorando la adhesión y favoreciendo una distribución homogénea sobre la superficie. Las TiO2NPs son las responsables de la nanorugosidad observada.

Un estudio textural más detallado de las superficies fue obtenido analizando las imágenes AFM. Los mapas topográficos 3D (Figura 2, segunda fila), junto con los valores de rugosidad RMS (media cuadrática, del inglés *Root Mean Square*), demostraron que la rugosidad cambia debido a la presencia las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> integradas en el xerogel de sílice, corroborando la información obtenida en las imágenes de SEM. La muestra sin tratar mostró una topografía irregular, con elevados picos de rugosidad separados por amplios valles, correspondientes a los granos de mineral y bordes de grano, respectivamente. Esta observación también fue manifestada por un elevado valor de rugosidad (165 nm), con una desviación estándar significativa (±40), que confirma la heterogeneidad. Por otro lado, las muestras tratadas con el producto objeto de estudio presentaron una rugosidad jerárquica compuesta de picos de escala submicrométrica y una estructura nanométrica secundaria, dando un valor de rugosidad RMS de 64 ±10 nm.

Las diferencias de tamaño de los picos de rugosidad se observan más claramente en los perfiles 2D de rugosidad, mostrados en la Figura 2 (fila inferior). En el caso del sustrato sin tratar, los granos de mineral generan un perfil irregular con picos separados por distancias de entre 0.5 y 3 µm. Por el contrario, la superficie tratada mostró grandes picos (60-100 nm) separados por distancias similares, correspondientes a los agregados de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/matriz de sílice observados en SEM. La rugosidad jerárquica, constituida por

micro/nanorugosidad de la superficie fue claramente observada por la presencia de picos submicrométricos, separados por distancias de entre 150 y 300 nm, los cuales están compuestos por picos espaciados 40-50 nm, correspondientes a las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Las propiedades de humectación de las probetas objeto de estudio fueron evaluadas mediante medidas de ángulo estático y dinámico, empleando un aparato de videomedición OCA15Plus, de DataPhysics Instruments. Las medidas fueron realizadas de acuerdo al procedimiento seguido en una publicación previa (Mosquera MJ., Puré Appl. Chem., 90, 551, 2018). Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 1.

10

15

20

25

Tabla 1. Medidas de ángulo de contacto de las superficies de hormigón tratadas y sin tratar, antes y después de la irradiación.

Antes de irradiación			Después de irradiación	
Muestra	Ángulo Estático	Histéresis	Ángulo Estático	Histéresis
	(°)	(°)	(°)	(°)
Sin tratar	31 ±2	*	30±1	*
Tratada	167±6	3±1	10±1	*

<sup>\*</sup>El valor de histéresis no pudo ser evaluado ya que la gota se extendió rápidamente.

Las muestras sin tratar mostraron un comportamiento hidrofílico (ángulo estático alrededor de 30°, debido a la presencia de grupos polares (Si-OH, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, etc.) en el material cementicio. En el caso de las muestras tratadas, se observaron valores de ángulo estático cercanos a 160° y valores de histéresis inferiores a 40, valores típicos de un comportamiento hidrofugante y repelete al agua (*Simpson JTetal., Reports Prog. Phys., 78, 086501, 2015*). Este comportamiento superhidrofugante puede ser explicado por la existencia de un estado Cassie-Baxter (*Cassie ABD., Trans. Faraday Soc., 40, 546, 1944*), que predice que la combinación de una baja energía superficial y una estructura jerárquica constituida por una nano/microrugosidad, como descrita previamente en las imágenes de SEM y AFM (Figura 2), puede dar lugar a ángulos de contacto elevados debido a la formación de bolsas de aire entre los valles de rugosidad. Además, el componente orgánico PDMS juega un papel fundamental reduciendo la energía superficial (*Koch K., Soft Matter, 5, 1386, 2009; Fació DS., ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 7517, 2013; Li X-M et al., Chem. Soc. Rev., 36, 1350, 2007*).

Con objeto de crear una superhidorfilia inducida, las muestras tratadas fueron sometidas a irradiación solar, durante 12 horas, en una cámara climática modelo SolarBox 3000eRH de CO.FRO.ME.GA (500 W-m<sup>-2</sup>, 50°C y 60% de humedad relativa). Después de la irradiación, los ángulos de contacto fueron nuevamente medidos.

Los resultados obtenidos mostraron un cambio efectivo del comportamiento superhidrofóbico a superhidrofílico, observándose una reducción del ángulo estático a valores inferiores a 10° tras 12 horas de irradiación. Como descrito previamente en la literatura (*Schneider J et al., Chem. Rev., 114, 9919, 2014*), al irradiar el TiO<sub>2</sub> con luz UV, se crean vacantes de oxígeno, lo que provoca la conversión de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>, promoviendo una mayor interacción con el agua debido a mecanismos de adsorción de agua disociada (*Hugenschmidt MB et al., Surf. Sci., 302, 329, 1994*). Este efecto da lugar a un incremento en el número de grupos hidroxilo sobre la superficie, lo que induce superhidrofilia (*Fujishima A et al., J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 1, 1, 2000; Wang R et al., Adv. Maten, 10, 135, 1998*). Como se observa en la imágenes de SEM (Figura 2), las nanopartículas de TiO2 están perfectamente expuestas sobre la superficie, y por tanto, se confirma su papel en este fenómeno.

Dado que el principal objetivo de esta invención es explotar las propiedades de superoleofobicidad bajo agua de las superficies superhidrofílicas, esta propiedad ha sido evaluada. Específicamente, se midieron ángulos estáticos de micro-gotas de cloroformo (ver Figura 3) sobre muestras tratadas (y posteriormente irradiadas) sumergidas en agua. Ya que los aceites flotan en agua, debido a su baja densidad, se empleó cloroformo para realizar la medida. Con efecto comparativo, también se realizó la medida de sobre muestras sin irradiar, las cuales mostraron, debido a la presencia del tratamiento, un comportamiento superhidrofugante. En concreto, las gotas de cloroformo se extendieron rápidamente sobre la superficie superhidrofugante sumergida en agua (ángulo de contacto cercano a 10°, Figura 3a), demostrando el carácter oleofílico, bajo agua, de este tipo de superficies. Por el contrario, las muestras con superhidrofilia foto-inducida presentaron propiedades superoleofugantes bajo agua, con ángulos de contactos superiores a 150° (ver Figura 3b).

10

15

20

25

30

35

Además, la repelencia al aceite fue demostrada mediante un test cualitativo. Específicamente, se depositaron gotas de cloroformo (tintadas con azul de metileno) sobre muestras de hormigón superhidrofílicas, sumergidas en agua. De nuevo, este ensayo se realizó también sobre muestras superhidrofugantes con fines comparativos. La Figura 4 muestra las capturas de pantalla del video grabado durante el experimento. Las gotas de cloroformo depositadas sobre la muestra superhidrofugante se extendieron rápidamente sobre ésta, dejando una mancha azul (Figura 4, a-d). Por otro lado, las gotas de cloroformo rodaron rápidamente sobre la superficie superhidrofílica, evitando el manchado (Figura 4, e-h). Por tanto, se confirma la repelencia al aceite de estas superficies.

Las propiedades auto-limpiantes frente a contaminantes de naturaleza oleosa fueron evaluadas mediante un sencillo experimento. En primer lugar, se depositó polvo de teja sobre una probeta con superficie superhidrofugante. Las capturas de pantalla mostradas en la Figura 5 (a-d) muestran que el polvo es fácilmente eliminado al proyectar sobre la superficie un chorro de agua, demostrando las propiedades auto-limpiantes de las superficies superhidrofugantes (Fació DS., Nanotechnology, 28, 2017; Mosquera MJ., Puré Appl. Chem., 90, 551, 2018). Posteriormente, se repitió el mismo experimento contaminando el polvo de teja con ácido oleico. En este caso, el agua fue incapaz de eliminar el polvo de teja de la superficie superhidrofugante, debido a la inmiscibilidad agua-aceite (ver Figura 5, e-h). Esto pone de manifiesto la pérdida de eficacia de las superficies superhidrofugantes cuando son contaminadas por sustancias oleosas. A continuación, el polvo de teja contaminado con ácido oleico fue depositado sobre muestras tratadas con el producto superhidrofílico. En este caso, el contaminante fue fácilmente eliminado por el chorro de agua (Figura 5, i-l). Esto es debido al carácter superhidrofílico de la superficie, el cual permite que el agua se extienda por debajo del contaminante, eliminándolo.

Finalmente, se evaluó la capacidad del producto para reducir la absorción de agua por capilaridad. Para ello se realizó un ensayo de acuerdo a la norma UNE-EN 1925. El experimento se realizó sobre muestras sin tratar y tratadas, antes y después de ser irradiadas. En la Tabla 2 se muestran los valores de absorción total de agua tras 48 horas.

Tabla 2. Porcentajes de consumo de agua al final del ensayo de absorción de agua por capilaridad.

Muestra	Antes de irradiación (p/p%)	Después de irradiación (p/p%)
Sin tratar	3.49±0.17	3.45±0.21
Tratada	0.39±0.16	0.40±0.19

La muestra sin tratar presentó una absorción de agua de alrededor del 3.5%, la cual fue reducida hasta un 0.4% tras la aplicación del producto, debido a las propiedades superhidrofugantes de este producto. Tras la irradiación de las muestras tratadas y a pesar de su comportamiento superhidrofílico es importante resaltar que la abosrción de agua no fue incrementada. Esto demuestra que el cambio de comportamiento superhidrofóbico a superhidrofílico únicamente se produce en la superficie, en la cual el TiO<sub>2</sub> está expuesto a radiación solar. Por el contrario, la parte de producto que se encuentra dentro de la estructura porosa del material mantiene sus propiedades hidrofugantes, evitando la penetración de agua.

# 10 Ejemplo 2

5

15

40

45

50

En este segundo ejemplo, se aplicó el producto preparado en el Ejemplo 1 sobre muestras de mortero de cemento envejecidas por ciclo de hielo-deshielo. Específicamente, los morteros fueron preparados en el laboratorio de acuerdo a la norma EN 196-1, empleando para ello arena normalizada y cemento CEM I 42,5R, Las proporciones agua/cemento y cemento arena fueron de 0.5 y 1/3, respectivamente. Tras el vertido en moldes de 16x4x4 cm, estos fueron curados durante 28 días y secados 4 días a 400C. El proceso de envejecimiento por hielo-deshielo se realizó de acuerdo a la norma ASTM C-666.

- Previamente a la aplicación de los productos, los morteros fueron cortados en bloques de 4x4x4 cm³, lavados con agua y secados en estufa. La aplicación se realizó mediante brocha hasta saturación aparente. Para ello, se realizaron 6 aplicaciones, dejando un tiempo de espera de 4 minutos entre cada una con el fin de permitir la penetración de producto.
- Las probetas fueron pesadas antes e inmediatamente después de la aplicación del producto con el fin de calcular su consumo, obteniéndose un valor de aproximadamente 310 g-m<sup>-2</sup>. Adicionalmente, la profundidad de penetración del producto fue también evaluada. Para ello, las muestras tratadas fueron cortados por la mitad y se depositó agua sobre la sección transversal, observándose una penetración de 13 mm (Figura 6) correspondiente a la parte seca de la sección transversal. Los datos de consumo de producto, así como el valor de penetración, confirman que el producto aplicado es absorbido dentro de la estructura porosa del mortero de cemento, siendo la cantidad de producto absorbido y consecuentemente su penetración significativamente superior a los valores obtenidos en el ejemplo 1 como consecuencia de la mayor porosidad (21%) de este material, principalmente asociada al proceso de degradación al que ha sido sometido (ciclo hielo-deshielo).

La topografía superficial de las muestras tratadas y sin tratar, fue evaluada mediante SEM, empleando para ello el mismo equipo que en el Ejemplo 1. La Figura 7a muestra la superficie sin tratar, en la cual se pueden observar fracturas ocasionadas por los ciclos de hielo deshielo. Por el contrario, la muestra tratada con el producto desarrollado en esta invención (Figura 7b) presenta una superficie compuesta por nanopartículas de TiO<sub>2</sub> integradas en la matriz de sílice, formando un recubrimiento continuo sobre la superficie del mortero. Como se ha explicado previamente en el Ejemplo 1, este tipo de topografía es característica de un régimen de Cassie-Baxer. Esto, en combinación con una reducción dará lugar a propiedades superhidrofugantes. En el caso de la irradiación del material, se generará un comportamiento superhidrofílico.

Las propiedades de humectación de las probetas tratadas y sin tratar fueron evaluadas mediante medidas de ángulo de contacto de micro-gotas de agua, siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. En la Tabla 3 se muestran los valores de ángulo de contacto estático e histéresis.

Tabla 3. Medidas de ángulo de contacto de las superficies de hormigón tratadas y sin tratar, antes y después de la irradiación.

Antes de irradiación			Después de irradiación	
Muestra	Muestra Ángulo Estático Histéresis		Ángulo Estático	Histéresis
	(°)	(°)	(°)	(°)
Sin tratar	27 ±2	*	28±3	*
Tratada	1447±3	10±1	10±2	*

<sup>\*</sup>El valor de histéresis no pudo ser evaluado ya que la gota se extendió rápidamente.

Las superficies sin tratar mostraron un comportamiento hidrofílico, con valores de ángulo de contacto alrededor de 30°. Tras la aplicación del producto, el valor de ángulo estático se incrementó hasta valores de 144°. Además, el valor de histéresis obtenido (10°) confirma la repelencia de las superficies evaluadas.

Las muestras tratadas fueron sometidos a radiación UV-visible durante con el fin de evaluar su capacidad para inducir superhidrofília. Los resultados mostrados en la Tabla 3 confirman el papel de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> provocando el cambio de superhidrofobicidad a superhidrofília tal como se ha explicado en el Ejemplo 1.

Las propiedades de superoleofobicidad bajo agua de las superficies superhidrofílicas fueron evaluadas midiendo el ángulo de contacto estático de micro-gotas de cloroformo, sobre muestras de mortero tratadas y sumergidas en agua. Para ello se siguió el procedimiento y el equipo empleados en el Ejemplo 1. Con fines comparativos, la medida ser realizó sobre muestras tratadas antes (superhidrofugante) y después de irradiar con luz UV-visible (superhidrofílicas). Las gotas de cloroformo depositadas sobre la superficie superhidrofugante se extendieron rápidamente, debido a la oleofilia de dicha superficie. Por el contrario, las gotas depositadas sobre la superficie superhidrofílica mostraron una forma semiesférica, con ángulos alrededor de los 110°. Esto confirma la oleofobicidad bajo agua de las superficies tratadas con el producto objeto de la invención.

Adicionalmente, la repelencia a líquidos oleosos fue confirmada mediante un sencillo experimento. Concretamente, dos probetas tratadas (sin irradiar e irradiada) fueron sumergidas en agua, y se dejaron caer sobre ellas gotas de cloroformo teñidas con un colorante. El experimento fue grabado en video y el la Figura 8 pueden observarse las capturas obtenidas. En el caso de la muestra sin irradiar (Figura 8a-c), las gotas de cloroformo se extendieron sobre la superficie y quedaron adheridas sobre ésta. Esto confirma el carácter oleofílico de esta superficie, la cual muestra un carácter superhidrofugante fuera del agua. Por el contrario, las gotas depositadas sobre la muestra irradiada (Figura 8d-f) rodaron fuera de ésta debido a su repelencia a líquidos oleosos. Por tanto, se confirma el carácter superoleofóbico de dicha superficie.

Finalmente, la capacidad del producto evitando la absorción de agua en la estructura porosa del mortero de cemente fue evaluada mediante un ensayo de absorción por capilaridad. Para ello se siguió la norma UNE-EN 1925, al igual que en el Ejemplo 1. La Tabla 4 muestras los porcentajes de masa agua absorbida tras 48 horas.

Tabla 4. Porcentajes de consumo de agua al final del ensayo de absorción de agua por capilaridad.

45

5

10

15

20

25

30

35

Muestra	Antes de irradiación (p/p%)	Después de irradiación (p/p%)
Sin tratar	5.7±0.2	5.8±0.3
Tratada	0.4±0.1	0.5±0.1

Tal como puede observarse en la Tabla 4, las muestras sin tratar muestran una absorción de agua significativa como consecuencia de su porosidad, la cual es debida al proceso de degradación (ciclos hielo-deshielo) al que ha sido sometido. Por el contrario, la aplicación del producto reduce significativamente la absorción de agua. Es importante destacar, que no existen diferencias notables entre la muestra sin irradiar y la irradiada. Esto confirma, que la transición de superhidrofobicidad a superhidrofilia se produce únicamente en la superficie de las probetas tratadas. No obstante, el producto que penetra en el interior de la estructura porosa del sustrato, y que por tanto no es irradiado, mantiene su hidrofobicidad.

10

## **REIVINDICACIONES**

- 1. Un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción que comprende:
  - a) Un oligómero de sílice capaz de formar un xerogel de sílice mediante una reacción solgel.
- b) Un tensioactivo no iónico que catalice la reacción sol-gel y prevenga la formación de fracturas en el xerogel, mediante un mecanismo de micelas inversas.
  - c) Agua, para promover la hidrólisis del oligómero de sílice, generando grupos silanol que polimericen en una reacción de condensación, dando origen al xerogel.
- d) Un compuesto con grupos funcionales con baja energía superficial capaz de combinarse con el oligómero de sílice y producir un xerogel con propiedades hidrofugantes.
  - e) Nanopartículas de un óxido metálico capaces de inducir superhidrofilia al exponerse a luz UV-visible y generar una rugosidad que promueva un estado Cassie-Baxter.
  - 2. Producto según reivindicación 1, donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, siendo la concentración de este superior a la concentración micelar crítica.
- 3. Producto según reivindicación 2, donde el tensioactivo no iónico es preferentemente noctilamina.
  - 4. Producto según reivindicación 1, donde el compuesto con grupos funcionales con baja energía superficial se selecciona del conjunto formado por los: alquilalcoxisilanos, alquilsiloxanos, alquilsiloxanos y perfluoroalquilsiloxanos.
  - 5. Producto según reivindicación 4, donde el compuesto con grupos funcionales con baja energía superficial es preferentemente un polidimetilsiloxano (PDMS), con una concentración del 10%v/v.
- 6. Producto según reivindicación 1, donde la proporción de las nanopartículas del óxido metálico está comprendida entre el 2 y el 10%p/v.
  - 7. Producto según reivindicación 1, donde las nanopartículas del óxido metálico son preferentemente de  $TiO_2$ , con una concentración del 5%p/v.
  - 8. Procedimiento de obtención de un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción, según reivindicaciones 1 a 7, que comprende la mezcla de un oligómero de sílice, un tensioactivo no iónico, agua, un compuesto con baja energía superficial y nanopartículas de un óxido metálico con propiedades fotocatalíticas.
  - 9. Procedimiento de obtención de un producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción, según reivindicación 8, que comprende las siguientes etapas:
    - a) Mezcla del oligómero de silice y el compuesto de baja energía superficial.

50

40

45

5

20

- b) Dispersión sobre el compuesto de la etapa anterior de las nanopartículas del óxido metálico.
- c) Adición del agua y del tensioactivo, este último en una proporción superior a su concentración micelar crítica.
- d) Homogenización de la mezcla mediante agitación asistida por ultrasonidos.

5

- 10. Uso del producto según reivindicaciones anteriores, para proporcionar protección frente a cualquier tipo de contaminante, incluyendo a los de naturaleza oleosa.
  - 11. Uso del producto, según reivindicaciones anteriores, para producir en presencia de radiación solar un efecto de superhidrofilia, como consecuencia de sus propiedades fotocatalíticas, produciendo un efecto superoleofóbico en contacto con agua, dotando a cualquier material de construcción de capacidad autolimpiante frente a contaminantes, incluyendo a los de naturaleza oleosa.
- 12. Uso del producto, según reivindicaciones anteriores, para crear sobre el material de construcción de una rugosidad característica de un estado Cassie-Baxter, dotándolo de propiedades superhidrofugantes, en caso de no producirse contacto del recubrimiento con la luz solar.

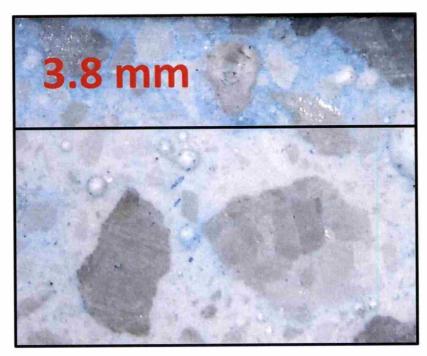


FIGURA 1

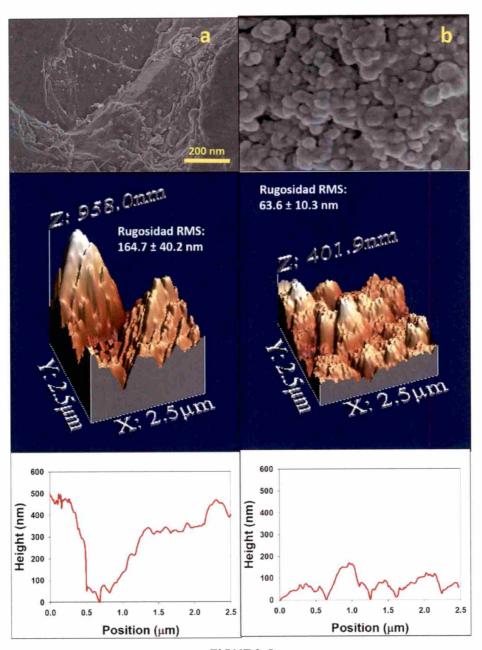


FIGURA 2

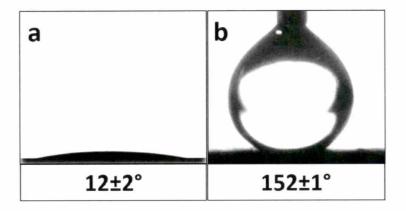


FIGURA 3

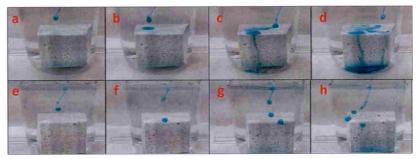


FIGURA 4

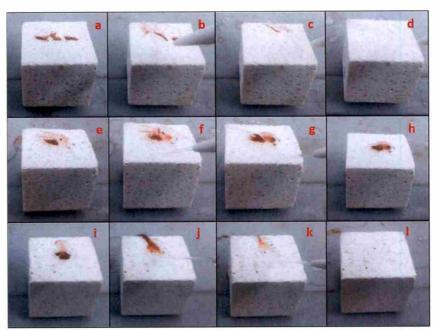


FIGURA 5

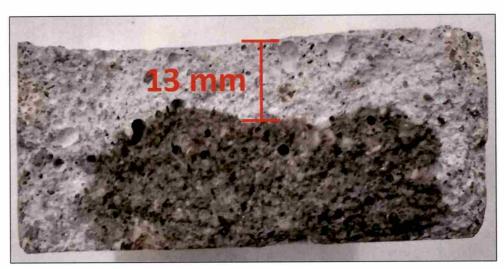


FIGURA 6

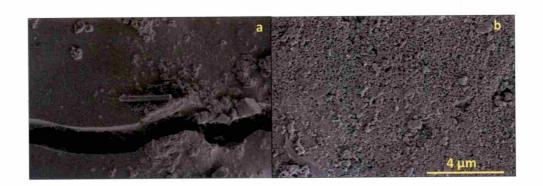


FIGURA 7

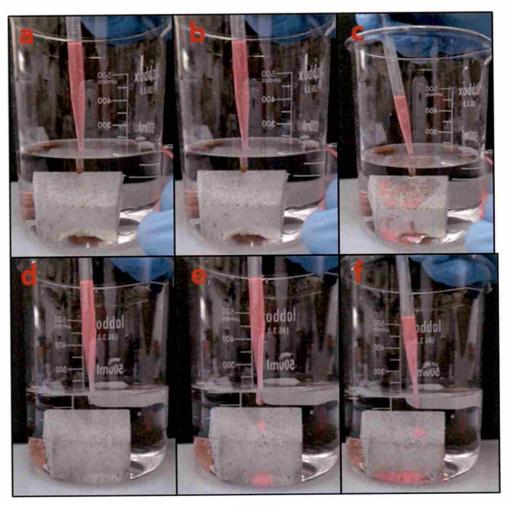


FIGURA 8



(21) N.º solicitud: 201900145

22 Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2019

32 Fecha de prioridad:

# INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl. :	Ver Hoja Adicional		

## **DOCUMENTOS RELEVANTES**

Fecha de realización del informe

23.03.2020

Categoría	66 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Х	ES 2423356 A1 (UNIV CADIZ) 19/09/2013 (Ejemplos).	
Α	EP 1053788 A1 (TOTO LTD) 22/11/2000, resumen.	1-12
A	PEREZ-EMA, N., et al., Evaluation of multi-functional silica-based nano-products for consolidating and protecting stone material from archaeological sites, Solid State Phenomena , 30/11/2018, Vol. 286, Páginas 95 - 104, ISSN 1012-0394 (print), <doi: doi:10.4028="" ssp.286.95="" www.scientific.net="">, Apartado: Materials and Methods.</doi:>	1-12
X: d Y: d r	egoría de los documentos citados e particular relevancia e particular relevancia combinado con otro/s de la nisma categoría efleja el estado de la técnica  O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de pr de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después o de presentación de la solicitud	
	para todas las reivindicaciones	

Examinador

M. d. García Poza

Página

# INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 201900145

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD
C04B41/49 (2006.01) C01B33/14 (2006.01) E04G23/02 (2006.01) B01J21/06 (2006.01)
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C04B, C01B, E04G, B01J
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, XPESP, INSPEC
Informa dal Estado da la Tácnica