



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 653**

(51) Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**C09D 5/03** (2006.01)

**C09D 123/00** (2006.01)

**C09D 123/04** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

**C09D 133/00** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

**B05D 5/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02004728 .8**

(86) Fecha de presentación : **01.03.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1249467**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

(54) Título: **Superficies autolimpiadoras por sus estructuras hidrófobas y proceso para su preparación.**

(30) Prioridad: **12.04.2001 DE 101 18 351**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

(73) Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**  
**Bennigsenplatz 1**  
**40474 Düsseldorf, DE**

(72) Inventor/es: **Nun, Edwin;**  
**Oles, Markus y**  
**Schleich, Bernhard**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**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

Superficies autolimpiadoras por sus estructuras hidrófobas y proceso para su preparación.

La presente invención se refiere a superficies autolimpiadoras y un proceso para su preparación.

Los objetos con superficies muy difícilmente humectables exhiben una serie de características económicamente importantes. La característica más importante económicamente es en este caso el efecto auto-limpiador de las superficies difícilmente humectables, dado que la limpieza de las superficies es intensiva en tiempo y costes. Las superficies auto-limpiadoras presentan por tanto el máximo interés económico. Los mecanismos de adherencia están condicionados por regla general por parámetros energéticos de la superficie límite entre las dos superficies que se encuentran en contacto. Por regla general, los sistemas tratan en este caso de disminuir su energía libre en la superficie límite. Si las energías libres en la superficie límite entre dos componentes son ya muy bajas *per se*, entonces puede procederse en general de tal manera que la adhesión entre ambos componentes sea poco acusada. En este caso es importante la disminución relativa de la energía libre en la superficie límite. Por emparejamientos con una energía alta y una baja en la superficie límite se llega en muchos casos a las posibilidades de interacción. Así, por ejemplo, en el caso de la aplicación de agua a una superficie hidrófoba no es posible provocar una disminución acusada de la energía en las superficies límite. Esto puede reconocerse porque el mojado es deficiente. El agua incorporada forma gotas con un ángulo de contacto muy alto. Los hidrocarburos perfluorados, p.ej. el politetrafluoretileno, tienen una energía muy baja en la superficie límite. A tales superficies se adhieren apenas algunos componentes, o los componentes depositados en tales superficies pueden separarse de nuevo muy fácilmente.

El empleo de materiales hidrófobos, como los polímeros perfluorados, para la preparación de superficies hidrófobas es conocido. Un desarrollo ulterior de estas superficies consiste en estructurar las superficies en el campo de los micrómetros hasta el campo de los nanómetros. El documento US-PS 5.599.489 publica un proceso por el cual una superficie puede hacerse particularmente repelente por bombardeo con partículas de un tamaño conveniente y perfluoración subsiguiente. Otro proceso describen H. Saito *et al.* en "Service Coatings International" 4, 1997, p. 168 y siguientes. En este caso se aplican partículas de polímeros fluorados sobre superficies metálicas, habiéndose comprobado una humectabilidad muy baja de las superficies así obtenidas frente al agua con una tendencia a la formación de hielo notablemente reducida.

En los documentos US-PS 3.354.022 y WO 96/04123 se describen otros procesos para la disminución de la humectabilidad de objetos por variaciones topológicas de las superficies. En estos documentos se aplican elevaciones o depresiones artificiales con una altura de aprox. 5 hasta 1000  $\mu\text{m}$  y una separación de aprox. 5 a 500  $\mu\text{m}$  sobre materiales activos hidrófobos o hidrofobizados después de la estructuración. Las superficies de esta clase conducen a una formación rápida de gotas, donde las gotas que resbalan recogen las partículas de suciedad y limpian con ello la superficie.

Este principio está tomado de la naturaleza. Las superficies de contacto pequeñas disminuyen la interacción de van-der-Waals, que es responsable de la adherencia a las superficies lisas con energía superficial pequeña. Por ejemplo, las hojas de la planta del loto están provistas de elevaciones de una cera, que disminuyen la superficie de contacto con el agua. El documento WO 00/58410 describe las estructuras y reivindica la formación de las mismas por pulverización de alcoholes hidrófobos, como nonacosano-10-ol, o alcanodioles, como nonacosano-5,10-diol. En este caso es un inconveniente la deficiente estabilidad de las superficies autolimpiadoras, dado que los detergentes conducen a la pérdida de la estructura.

Un método adicional para obtener fácilmente superficies limpiables se describe en el documento DE 199 17 367 A1. Sin embargo, los revestimientos a base de condensados que contienen flúor no son autolimpiadores. El área de contacto entre el agua y la superficie se reduce de hecho, pero no en un grado suficiente.

El documento EP 1 040 874 A2 describe la estampación de microestructuras y reivindica el empleo de tales estructuras en la Analítica (Microfluídica). Inconveniente en estas estructuras es la insuficiente estabilidad mecánica.

En el documento JP 11171592 se describe un producto repelente del agua y su preparación, en el cual la superficie repelente de la suciedad se produce aplicando una película sobre la superficie a tratar, que contiene partículas finas de óxido metálico y el hidrolizado de un alcóxido- o quelato metálico. Para la consolidación de esta película, el sustrato sobre el cual se ha aplicado la misma, debe sinterizarse a temperaturas superiores a 400°C. El proceso es por tanto utilizable sólo para aquellos sustratos que son estables a temperaturas superiores a 400°C.

Objeto de la presente invención ha sido el desarrollo de superficies autolimpiadoras de modo particularmente satisfactorio que tienen estructuras en el campo nanométrico, así como un proceso simple para la preparación de tales superficies autolimpiadoras.

Fue también objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de superficies autolimpiadoras, en el cual el material recubierto debe exponerse sólo a pequeños esfuerzos químicos o físicos.

Objeto de la presente invención es por consiguiente una superficie autolimpiadora de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que exhibe una estructura superficial artificial al menos parcialmente hidrófoba constituida por elevaciones y depresiones, que se caracteriza porque las elevaciones y depresiones están formadas por partículas

formadoras de estructura fijadas en la superficie, que tienen una estructura accidentada con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, así como las partículas del medio fijador empleado para la fijación, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones, adhiriéndose las superficies de las partículas del medio fijador con las superficies próximas de las partículas del medio fijador y/o las partículas formadoras de estructura al menos parcialmente unas a otras, de tal modo que la estructura se mantiene en el campo nanométrico de las partículas formadoras de estructura.

Asimismo es objeto de la presente invención un proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15 para la preparación de superficies autolimpiadoras de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que exhiben una estructura superficial al menos parcialmente hidrófoba de elevaciones y depresiones, estando formadas las elevaciones y depresiones por partículas formadoras de estructura fijadas a la superficie, caracterizado porque las partículas formadoras de estructura, que tienen una estructura accidentada con elevaciones y depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, se fijan a la superficie por partículas de un medio fijador, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones, y porque el proceso comprende los pasos siguientes:

- a) aplicación de partículas del medio fijador y partículas formadoras de estructura sobre una superficie, aplicándose en primer lugar las partículas de medio fijador y posteriormente las partículas formadoras de estructura a la superficie y
- b) unión por fusión de las partículas de medio fijador para la fijación de las partículas formadoras de estructura y las partículas del medio fijador en la superficie por calentamiento breve, seleccionándose la temperatura a la cual se realiza la unión por fusión, y la duración de la unión por fusión de tal manera que las partículas del medio fijador se funden sólo parcialmente, de tal modo que las partículas del medio fijador se pegan unas a otras en sus puntos de contacto y se mantiene la estructura de las partículas formadoras de estructura, particularmente la estructura en el campo nanométrico.

Por el proceso correspondiente a la invención son asequibles superficies autolimpiadoras, que contienen partículas formadoras de estructura y partículas de medio fijador, que forman juntas la estructura deseada de la superficie. Por el empleo de partículas que exhiben una estructura accidentada, son asequibles de una manera sencilla superficies que están estructuradas hasta el campo nanométrico. Para obtener esta estructura en el campo nanométrico es necesario que las partículas no sean mojadas esencialmente por las partículas del medio fijador, con las cuales se fijan las mismas a la superficie, dado que en caso contrario la estructura en el campo nanométrico se perdería.

Las superficies autolimpiadoras correspondientes a la invención, así como un proceso para su preparación, se describen en los ejemplos que siguen, no debiendo considerarse las superficies correspondientes a la invención y el proceso correspondiente a la invención limitados a las formas de realización presentadas a modo de ejemplo.

La superficie autolimpiadora correspondiente a la invención que exhibe una estructura superficial artificial al menos parcialmente hidrófoba constituida por elevaciones y depresiones, se caracteriza porque las elevaciones y depresiones están formadas por partículas formadoras de estructura fijadas en la superficie, que exhiben una estructura accidentada con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, y partículas de medio fijador empleadas para la fijación, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones, donde las superficies de las partículas del medio fijador se adhieren unas a otras al menos parcialmente con las superficies próximas de partículas del medio fijador y/o partículas formadoras de estructura, con lo que la estructura se mantiene en el campo nanométrico de las partículas formadoras de estructura.

Preferiblemente, las partículas formadoras de estructura exhiben elevaciones con una altura que es por término medio 20 a 500 nm, de modo particularmente preferido 50 a 200 nm. La separación de estas elevaciones o depresiones en las partículas es preferiblemente menor que 500 nm, de modo muy particularmente preferible menor que 200 nm. Las superficies autolimpiadoras tienen las partículas formadoras de estructura en la superficie preferiblemente con separaciones de 0-10 diámetros de partícula, particularmente con separaciones de 0-3 y de modo muy particularmente preferible de 1-2 diámetros de partícula.

Las estructuras accidentadas con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico pueden estar formadas p.ej. por espacios huecos, poros, surcos, puntas y/o dientes. Las partículas tienen en sí mismas un tamaño medio menor que 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 30  $\mu\text{m}$  y de modo muy particularmente preferible menor que 20  $\mu\text{m}$ . La adsorción de ftalato de dibutilo, basada en DIN 53601, proporciona valores entre 100 y 350 ml/100 g, preferiblemente valores entre 250 y 350 ml/100 g.

Preferiblemente, las partículas formadoras de estructura tienen una superficie BET de 50 a 600 metros cuadrados por gramo. De modo muy particularmente preferido, las partículas tienen una superficie BET de 50 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Como partículas formadoras de estructura pueden emplearse los compuestos más diversos de muchos campos de la química y/o de la naturaleza. Preferiblemente, las partículas contienen al menos un material, seleccionado de silicatos, silicatos impurificados, minerales, óxidos metálicos, sílices, polímeros y polvos metálicos recubiertos. De modo muy particularmente preferido, las partículas contienen sílices pirogénicas o sílices de precipitación, particularmente Aerosiles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , polvo de cinc revestido con Aerosil R974 o polímeros pulverulentos, como p.ej. politetrafluoretileno (PTFE) molido en condiciones criogénicas o secado por pulverización.

Las partículas fijadas de las superficies autolimpiadoras exhiben, además de las estructuras accidentadas, propiedades hidrófobas. Las partículas pueden sin embargo ser también hidrófobas por sí mismas, como p.ej. partículas que contienen PTFE. Sin embargo, la hidrofobización de las partículas fijadas puede realizarse también posteriormente según cualquier procedimiento conocido por los expertos.

Los compuestos que comprenden partículas de medio fijador presentes de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo de los adhesivos termofusibles y/o barnices en polvo. De modo particularmente preferido, estos adhesivos termofusibles y/o barnices en polvo se seleccionan de los copolímeros etileno/acrilato de etilo, copolímeros etileno/acetato de vinilo, poliamidas, resinas epoxi, polieter-sulfonas, poliisobutilenos o polivinilbutirales. De modo muy particularmente preferible, el adhesivo termofusible empleado como medio fijador es un copolímero de poliamida termoplástica con caprolactona.

Las partículas del medio fijador tienen preferiblemente un tamaño medio menor que  $50\ \mu\text{m}$ . Preferiblemente, las partículas del medio fijador tienen un tamaño medio que corresponde al tamaño de las partículas formadoras de estructura. No obstante, puede ser también ventajoso que las partículas del medio fijador tengan un tamaño medio de 10 a 70%, preferiblemente 25 a 50% menor que las partículas formadoras de estructura.

Las superficies autolimpiadoras correspondientes a la invención tienen un ángulo de rodadura menor que  $20^\circ$ , de modo particularmente preferible menor que  $10^\circ$ , donde el ángulo de rodadura se define de tal modo que una gota de agua aplicada sobre una superficie plana en reposo en un plano oblicuo rueda desde 1 cm de altura [sic]. El ángulo de avance y el ángulo de retirada son preferiblemente superiores a  $140^\circ\text{C}$ , de modo particularmente preferible superiores a  $150^\circ\text{C}$  y exhiben una histéresis menor que  $10^\circ$ .

Dependiendo de las partículas del medio fijador utilizadas y del tamaño y el material de las partículas formadoras de estructura empleadas pueden obtenerse partículas formadoras de estructura tales que las superficies autolimpiadoras son semitransparentes. En particular, las superficies correspondientes a la invención pueden ser transparentes por contacto, es decir que después de la preparación de una superficie correspondiente a la invención sobre un objeto que contiene un texto escrito, la inscripción, dependiendo del tamaño de la escritura, es legible en lo sucesivo. Cuanto más finas son las partículas utilizadas, tanto mejores son las propiedades de transparencia de las superficies autolimpiadoras.

Las superficies autolimpiadoras correspondientes a la invención se producen por el proceso correspondiente a la invención para la preparación de estas superficies. Este proceso correspondiente a la invención para la preparación de superficies autolimpiadoras de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que exhiben una estructura superficial artificial, al menos parcialmente hidrófoba constituida por elevaciones y depresiones, estando formadas las elevaciones y depresiones por partículas formadoras de estructura fijadas a la superficie, se caracteriza porque las partículas formadoras de estructura, que tienen una estructura accidentada con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, están fijadas a la superficie por partículas de un medio fijador, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones.

Se emplean preferiblemente partículas formadoras de estructura tales que contienen al menos un material, seleccionado de silicatos, silicatos impurificados, minerales, óxidos metálicos, sílices o polímeros. De modo muy particularmente preferido, las partículas contienen silicatos o sílices pirogénicas, particularmente Aerosiles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , polvo de Zn con Aerosil R974 o polímeros pulverulentos, como p. ej. politetrafluoretileno (PTFE) molido criogénicamente o secado por pulverización.

Se emplean partículas que exhiben estructuras accidentadas con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico. De este modo son asequibles superficies autolimpiadoras que exhiben un comportamiento autolimpiador particularmente satisfactorio. Preferiblemente se emplean partículas con una superficie BET de 50 a  $600\ \text{m}^2/\text{g}$ . Se emplean de modo particularmente preferible partículas que tienen una superficie BET de 50 a  $200\ \text{m}^2/\text{g}$ .

Las partículas para la generación de las superficies autolimpiadoras exhiben, además de las estructuras accidentadas, propiedades hidrófobas. Las partículas pueden ser hidrófobas por sí mismas, como p.ej. partículas que contienen PTFE, o las partículas pueden estar hidrofobizadas. La hidrofobización de partículas puede realizarse de una manera conocida por los expertos. Partículas hidrofobizadas típicas son p.ej. polvos finísimos como Aerosil-VPR 411, Aerosil R974 o Aerosil-R 8200 (Degussa AG), que pueden adquirirse por compra.

Los medios fijadores empleados como partículas de medio fijador son preferiblemente compuestos seleccionados del grupo de los adhesivos termofusibles y/o barnices en polvo. Estos adhesivos termofusibles y/o barnices en polvo contienen preferiblemente al menos un compuesto, seleccionado de los copolímeros etileno/acrilato de etilo, copolímeros etileno/acetato de vinilo, poliamidas, polietersulfonas, poliisobutilenos, resinas epoxi o polivinilbutirales.

El proceso correspondiente a la invención comprende los pasos

- a) aplicación de partículas del medio fijador y partículas formadoras de estructura sobre una superficie, aplicándose en primer lugar las partículas de medio fijador y posteriormente las partículas formadoras de estructura a la superficie y

- b) unión por fusión de las partículas de medio fijador para la fijación de las partículas formadoras de estructura y las partículas del medio fijador en la superficie por calentamiento breve, seleccionándose la temperatura a la cual se realiza la unión por fusión, y la duración de la unión por fusión de tal manera que las partículas del medio fijador se funden sólo parcialmente, de tal modo que las partículas del medio fijador se pegan unas a otras en sus puntos de contacto y se mantiene la estructura de las partículas formadoras de estructura, particularmente la estructura en el campo nanométrico.

Puede ser ventajoso unir por fusión las partículas de medio fijador a la superficie antes de la aplicación de las partículas formadoras de estructura, debiendo entenderse bajo unión por fusión (o unión por sinterización) el pegado de las partículas del medio fijador en sus puntos de contacto.

La aplicación de las partículas sobre la superficie puede realizarse por cualquiera de los métodos conocidos por los expertos, p.ej. por pulverización o espolvoreo. Dependiendo de la utilización del objeto provisto de la superficie autolimpiadora, la superficie puede contener ya revestimientos protectores contra la corrosión, revestimientos pintados o revestimientos de advertencia.

La unión por fusión correspondiente a la invención se realiza por calentamiento breve, donde bajo unión por fusión (o unión por sinterización) se entiende un reblandecimiento de la configuración de las partículas del medio fijador, tal que la superficie de las partículas del medio fijador con las superficies próximas de partículas del medio fijador y/o partículas formadoras de estructura, así como la superficie del objeto que está provista de una superficie autolimpiadora, se adhieren unas a otras al menos parcialmente después del calentamiento. La adherencia puede producirse por unión química o también por fuerzas físicas.

La temperatura a la cual se realiza la unión por fusión, así como la duración de la unión por fusión, deben seleccionarse de tal manera que las partículas del medio fijador se fusionan sólo parcialmente y la estructura de las partículas formadoras de estructura, particularmente la estructura en el campo nanométrico, se mantiene.

El calentamiento puede realizarse por cualquiera de los métodos conocidos por los expertos, p.ej. por medio de un horno o cualquier otra fuente de calor. Preferiblemente, el calentamiento se realiza por medio de radiación infrarroja. No obstante, puede ser también ventajoso aplicar las partículas de medio fijador sobre una superficie caliente, que se enfría después de la aplicación. Esto puede ser particularmente ventajoso cuando la superficie del objeto tiene en sí misma una configuración tal que las partículas del medio fijador aplicadas no se mantienen estables sobre esta superficie. Las razones de esto pueden buscarse p.ej. en la geometría del objeto, o bien en una adhesión insuficiente del agente de revestimiento pulverulento (partículas del medio fijador o partículas formadoras de estructura) al sustrato.

Por un ligero calentamiento, las partículas formadoras de estructura pueden unirse en algunos casos firmemente a las partículas de medio fijador, sin que tenga lugar una nueva fusión de las partículas formadoras de estructura por el medio fijador, en cuyo caso se perdería la estructura de las partículas formadoras de estructura en el campo nanométrico.

Las partículas del medio fijador empleadas de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un tamaño medio menor que 50  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, las partículas del medio fijador tienen un tamaño medio que corresponde al tamaño de las partículas formadoras de estructura. Sin embargo, puede ser ventajoso que las partículas de medio fijador tengan un tamaño medio de 10 a 70%, preferiblemente 25 a 50% menor que las partículas formadoras de estructura.

Si se emplean partículas hidrófilas formadoras de estructura con partículas de medio fijador hidrófilas para la preparación de la estructura superficial autolimpiadora, se trata ésta con al menos un compuesto del grupo de los alquilsilanos, alquildisilazanos, ceras, parafinas, ésteres de ácidos grasos, alcanos fluorados y/o funcionalizados o perfluoroalquilsilanos, a fin de que la superficie autolimpiadora adquiera propiedades hidrofobas. Preferiblemente, el tratamiento se realiza de tal manera que la superficie que contiene las partículas que debe hidrofobizarse se sumerge en una solución, que contiene un reactivo de hidrofobización, como p.ej. alquilsilanos, se deja escurrir por goteo el reactivo de hidrofobización en exceso y la superficie se atempera a una temperatura lo más alta posible. El tratamiento puede realizarse también por rociado de la superficie con un medio que contiene el reactivo de hidrofobización y atemperación subsiguiente. Un tratamiento de este tipo se prefiere p. ej. para el tratamiento de soportes de acero u otros artículos pesados o voluminosos. La limitación de la temperatura está fijada por las temperaturas de reblandecimiento del agente fijador, de las partículas formadoras de estructura y del sustrato sobre el cual se aplica la superficie autolimpiadora.

El proceso correspondiente a la invención según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15 puede emplearse notablemente para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre artículos planos o no planos, particularmente sobre artículos no planos. Esto es posible sólo de modo restringido con los procesos convencionales. Particularmente en procesos en los cuales se aplican películas preacabadas sobre una superficie, o en procesos en los cuales debe proporcionarse una estructura por estampación, los objetos no planares, como p. ej. esculturas, no son asequibles o lo son sólo con limitaciones. Naturalmente, el proceso correspondiente a la invención puede emplearse también para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre objetos con superficies planas, como p.ej. invernaderos o medios de transporte públicos. El empleo del proceso correspondiente a la invención para la preparación de superficies autolimpiadoras en invernaderos presenta particularmente ventajas, dado que con el proceso pueden producirse superficies autolimpiadoras p.ej. también sobre materiales transparentes como vidrio o Plexiglas®, y la superficie autolimpiadora

## ES 2 292 653 T3

puede hacerse transparente al menos hasta tal punto que pueda penetrar suficiente luz solar para el crecimiento de las plantas en el invernadero a través de la superficie transparente provista de la superficie autolimpiadora. En comparación con los invernaderos convencionales, que deben limpiarse regularmente de hojas, polvo, cal y material biológico, como p. ej. algas, los invernaderos que tienen una superficie correspondiente a la invención de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, pueden operar con intervalos de limpieza más largos.

Asimismo, el proceso correspondiente a la invención puede emplearse ventajosamente para el acabado de elementos soportantes o no soportantes de edificios elevados con superficies autolimpiadoras, muy particularmente cuando exhibe una protección contra la corrosión, una marcación de señales, como p.ej. paneles indicadores de avisos listados en color amarillo-negro o un revestimiento coloreado. De este modo puede lograrse que estos elementos no se ensucien permanentemente, con lo cual los intervalos de limpieza se dilatan y las pinturas de señalización se hacen perceptibles duraderamente sin deterioro por la suciedad.

Adicionalmente, el proceso correspondiente a la invención puede utilizarse para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre superficies no fijas de objetos, como p.ej. pantallas u otras superficies que se mantienen de modo flexible. De modo muy particularmente ventajoso, el proceso correspondiente a la invención puede utilizarse según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre paredes flexibles o no flexibles en el campo sanitario. Dichas paredes pueden ser p. ej. tabiques de separación en aseos públicos, tabiques de cabinas de ducha, piscinas o saunas, e incluso en cortinas de ducha (pared flexible).

Los ejemplos siguientes ilustrarán adicionalmente las superficies correspondientes a la invención o el proceso para la preparación de las superficies, sin que la invención deba considerarse limitada a estos tipos de realización.

### Ejemplo Comparativo 1

Sobre una plancha de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) de 2 mm de espesor se pulveriza electrostáticamente una mezcla constituida por 50% en peso de Aeroperl 90/30 de Degussa AG, una sílice pirogénica secada por pulverización con una superficie BET de 90 m<sup>2</sup>/g, y 50% en peso de polvo de poliamida-adhesivo termofusible (Vestarnelt P06, Degussa AG) con un tamaño medio de partícula inferior a 50 µm. Para la fijación de las partículas sobre la plancha y obtención de una estructura accidentada, la plancha se atempera durante 5 min a 108°C. A continuación, se trata la plancha con Antispread® (Dr. Tillwich GmbH), un agente de hidrofobización de superficies, con lo cual se incorpora el carácter hidrófobo de las partículas, o de la superficie. La caracterización de la superficie se realiza inicialmente a simple vista y se protocoliza con +++ . +++ significa que las gotas de agua se forman de modo prácticamente total. Se midieron los ángulos de avance y retirada, que eran en todos los casos mayores que 150°. La histéresis inherente era inferior a 10°.

### Ejemplo 1

Un barniz en polvo (FREOPOX EKP-7, Emil Frey GmbH & Co.) se aplicó en frío con rasqueta sobre una capa de 200 µm de grosor sobre una chapa de níquel, y se espolvoreó con un Aerosil hidrófobo (R 8200, Degussa AG). Esta mezcla y la plancha de níquel se expusieron durante 3 minutos a una temperatura de 180°C. Después del enfriamiento, pudo apreciarse solamente una mejora insignificante del comportamiento de perlado del agua.

### Ejemplo 2

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1, pero con el Aerosil R 8200 introducido a presión en el barniz fundido por medio de un rodillo metálico. Se atemperó luego durante 3 minutos más. La plancha enfriada exhibía un comportamiento de perlado sólo insignificamente mejorado frente al barniz en polvo puro.

### Ejemplo 3

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1, pero en lugar del barniz en polvo se empleó un adhesivo termofusible (Vestamelt P06, Degussa AG). Después del enfriamiento, pudo apreciarse sólo una mejora insignificante del comportamiento de perlado del agua.

### Ejemplo 4

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1. Sin embargo, en lugar del Aerosil R 8200 hidrófobo se empleó una sílice hidrófila (Sipernat 350, Degussa AG). Después del enfriamiento de la plancha, se hidrofobizó posteriormente por medio de un reactivo de hidrofobización (Antispread®, Dr. Tillwich GmbH). El efecto del loto era muy acusado en este ejemplo.

Basándose en los Ejemplos 1 a 4, puede reconocerse que una diferencia de carácter hidrófobo de las partículas del medio fijador (barniz en polvo o adhesivo termofusible) con las partículas formadoras de estructura (Aerosil R 8200) impide una fijación del formador de estructura a la matriz. En el caso del empleo de una sílice de precipitación hidrófila (Sipernat 350), no se impide la fijación y el formador de estructura se sinteriza firmemente con las partículas de barniz o adhesivo termofusible unas con otras.

## ES 2 292 653 T3

### Ejemplo Comparativo 2

Se mezclaron entre sí 20% en peso de metacrilato de metilo, 20% en peso de tetraacrilato de pentaeritrita y 60% en peso de dimetacrilato de hexanodiol. Referido a esta mezcla se añadieron 14% en peso de Plex 4092F, un copolímero acrílico de la Röhm GmbH y 2% en peso de endurecedor UV Darokur 1173 y se agitó durante al menos 60 minutos. Esta mezcla se aplicó como soporte sobre una plancha de PMMA de 2 mm de espesor con un espesor de 200  $\mu\text{m}$ . La capa se secó durante 5 min. Sobre esta capa secada se aplicó con rasqueta una suspensión de 10% en peso de sílice pirogénica secada por pulverización, Aeroperl 90/30 Degussa AG, una sílice con una superficie BET de 90  $\text{m}^2/\text{g}$ , en etanol. Después de curado en luz UV y tratamiento con el agente de hidrofobización Dynasilan 8262, la superficie se evaluó con un sólo signo +, es decir, la gota se formaba deficientemente y se adhería a la superficie hasta ángulos de inclinación elevados.

El deficiente efecto de loto en el ejemplo comparativo es atribuible al ensuciamiento de la estructura accidentada. Esto se verifica por disolución de los monómeros en etanol. Antes del endurecimiento, se evapora el etanol y queda atrás el endurecedor, preferiblemente en las estructuras accidentadas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Superficie autolimpiadora, que exhibe una estructura superficial artificial al menos parcialmente hidrófoba constituida por elevaciones y depresiones,

**caracterizado** porque

las elevaciones y depresiones están formadas por

- partículas formadoras de estructura fijadas en la superficie, que tienen una estructura accidentada con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, así como
- las partículas del medio fijador empleado para la fijación, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones,

adhiriéndose las superficies de las partículas del medio fijador con las superficies próximas de las partículas del medio fijador y/o las partículas formadoras de estructura al menos parcialmente unas a otras, de tal modo que la estructura se mantiene en el campo nanométrico de las partículas formadoras de estructura.

2. Superficie autolimpiadora según la reivindicación 1,

**caracterizada** porque,

las partículas del medio fijador comprenden compuestos seleccionados del grupo de los adhesivos termofusibles y/o los barnices en polvo.

3. Superficie autolimpiadora según la reivindicación 2,

**caracterizada** porque,

los adhesivos termofusibles y/o los barnices en polvo se seleccionan de los copolímeros etileno/acrilato de etilo, resinas epoxi, copolímeros etileno/acetato de vinilo, poliamidas, polietersulfonas, poliisobutilenos o polivinilbutirales.

4. Superficie autolimpiadora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

**caracterizada** porque,

las partículas del medio fijador tienen un tamaño medio menor que 50  $\mu\text{m}$ .

5. Superficie autolimpiadora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizada** porque,

las partículas tienen un tamaño medio menor que 50  $\mu\text{m}$ .

6. Superficie autolimpiadora según la reivindicación 5,

**caracterizada** porque,

las partículas tienen un tamaño medio menor que 30  $\mu\text{m}$ .

7. Superficie autolimpiadora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,

**caracterizada** porque,

las partículas [sic] de al menos un material, seleccionado de silicatos, silicatos impurificados, minerales, óxidos metálicos, sílices, polímeros o polvos metálicos.

8. Proceso para la preparación de superficies autolimpiadoras según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que tienen una estructura superficial artificial, al menos parcialmente hidrófoba, constituida por elevaciones y depresiones, en el cual las elevaciones y depresiones se forman por partículas formadoras de estructura fijadas en la superficie,

**caracterizado** porque,

las partículas formadoras de estructura, que tienen una estructura accidentada con elevaciones y/o depresiones en el campo nanométrico y propiedades hidrófobas, se fijan a la superficie por partículas de medio fijador, que contribuyen asimismo a la formación de las elevaciones y depresiones, y porque el proceso comprende los pasos siguientes:

## ES 2 292 653 T3

a) aplicación de partículas del medio fijador y partículas formadoras de estructura sobre una superficie, aplicándose en primer lugar las partículas de medio fijador y posteriormente las partículas formadoras de estructura a la superficie y

b) unión por fusión de las partículas de medio fijador para la fijación de las partículas formadoras de estructura y las partículas del medio fijador en la superficie por calentamiento breve, seleccionándose la temperatura a la cual se realiza la unión por fusión, y la duración de la unión por fusión de tal manera que las partículas del medio fijador se funden sólo parcialmente, de tal modo que las partículas del medio fijador se pegan unas a otras en sus puntos de contacto y se mantiene la estructura de las partículas formadoras de estructura, particularmente la estructura en el campo nanométrico.

9. Proceso según la reivindicación 8,

**caracterizado** porque,

la aplicación se realiza por pulverización o espolvoreo.

10. Proceso según la reivindicación 8 ó 9,

**caracterizado** porque,

el calentamiento se realiza por medio de radiación infrarroja.

11. Proceso según la reivindicación 8 ó 10,

**caracterizado** porque,

se emplean partículas formadoras de estructura, que contienen al menos un material, seleccionado de silicatos, silicatos impurificados, minerales, óxidos metálicos, sílices, metales o polímeros.

12. Proceso según la reivindicación 11,

**caracterizado** porque,

se emplean partículas formadoras de estructura, que tienen un tamaño medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ .

13. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 12,

**caracterizado** porque,

como partículas de medio fijador se emplean compuestos seleccionados del grupo de los adhesivos termofusibles y/o los barnices en polvo.

14. Proceso según la reivindicación 13,

**caracterizado** porque,

los adhesivos termofusibles y/o barnices en polvo comprenden al menos un compuesto seleccionado de los copolímeros etileno/acrilato de etilo, copolímeros etileno/acetato de vinilo, resinas epoxi, poliamidas, poli-isobutilenos o polivinilbutirales.

15. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 14,

**caracterizado** porque,

se emplean partículas de medio fijador que tienen un tamaño medio inferior a 50  $\mu\text{m}$ .

16. Utilización del proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre objetos planos o no planos.

17. Utilización del proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre superficies de objetos no rígidas.

18. Utilización del proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre paredes flexibles o inflexibles en el campo sanitario.

19. Utilización del proceso según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la preparación de superficies autolimpiadoras sobre elementos protegidos contra la corrosión en edificios altos.