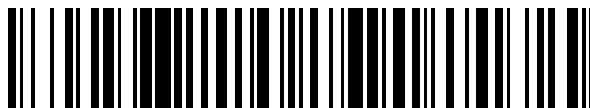


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 071**

21 Número de solicitud: 202230407

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

D06M 13/513 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.05.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.12.2023

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)

Paseo Carlos III, nº 9

11003 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

ZARZUELA SÁNCHEZ, Rafael;

PORRAS-KETTERER ROMERO, José Carlos;

MOSQUERA DÍAZ, María Jesús y

GIL MONTERO, Almoraima

54 Título: **PRODUCTO CON PROPIEDADES HIDROFUGANTES O SUPERHIDROFUGANTES REVERSIBLES PARA EL RECUBRIMIENTO DE MATERIALES TEXTILES Y CERÁMICOS POROSOS**

57 Resumen:

Producto con propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes reversibles para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos.

La presente invención se refiere a un producto específicamente diseñado para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos, que dota al material de una combinación de propiedades hidrófobas, que es además reversible, por respuesta a variaciones de pH o presencia de cationes de metales de transición, a través de un mecanismo de hidrofilia inducida que genera, en contacto con agua, un carácter oleofóbico reversible, facilitando la eliminación de cualquier mancha depositada en su superficie, al tiempo que mantiene su efecto de protección frente al agua y agentes hidrosolubles; así como para la reducción de la bio-receptividad por tratamiento posterior con cationes metálicos con comprobado efecto biocida; además de otras potenciales aplicaciones como la generación de tejidos filtrantes para la separación de mezclas agua/aceite.

ES 2 956 071 A1

DESCRIPCIÓN

PRODUCTO CON PROPIEDADES HIDROFUGANTES O SUPERHIDROFUGANTES REVERSIBLES PARA EL RECUBRIMIENTO DE MATERIALES TEXTILES Y CERÁMICOS POROSOS

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un producto diseñado para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos, que dota al material de un carácter hidrofóbico reversible mediante un mecanismo de hidrofilia inducida, por efecto de variaciones de pH o intercambio iónico que genera, en contacto con agua, propiedades oleofóbicas y que es capaz, tras el tratamiento con sales de Cu^{2+} , Ag^+ y/o Zn^{2+} , de dotar a la superficie tratada con propiedades antimicrobianas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una estrategia eficaz para dotar a los materiales de nuevas funcionalidades constituye la aplicación de tratamientos capaces de modificar su superficie. En la actualidad, la producción de tratamientos inteligentes ha atraído el interés de la comunidad científica; una superficie o material inteligente puede definirse como aquél capaz de modificar sus propiedades de manera dinámica y reversible en respuesta a estímulos externos (Yoshida, M. & Lahann, J. *Smart nanomaterials*. *ACS Nano* 2, 1101-1107 (2008)). Estas superficies modificadas pueden proporcionar una respuesta adaptada a las necesidades en función de una variada casuística de estímulos: variaciones de pH o temperatura; exposición a radiación o campos magnéticos; captura de iones; adsorción de gases, etc.

La tipología de las propiedades que buscan modificarse es muy diversa, al igual que lo son los estímulos a los cuales responden estas superficies sintéticas, concretamente, la obtención de tratamientos superficiales capaces de modificar las propiedades de humectación de los materiales, pudiendo permutar de forma reversible entre un carácter hidrofóbico e hidrofílico, en respuesta a diferentes estímulos externos, resulta especialmente interesante. Esta cualidad añade nuevas funcionalidades adicionales a las superficies, como: (1) propiedades oleofóbicas en inmersión bajo agua, que permiten eliminar manchas oleosas con mayor facilidad; (2)

compatibilidad con otros tratamientos en base acuosa (pinturas, soluciones de limpieza...) y (3) capacidad para modificar la bio-receptividad alterando las fuerzas de interacción superficie-microorganismo.

- 5 Si bien la investigación y desarrollo de materiales inteligentes se inició hace ya más de dos décadas, en la actualidad la aplicación de estos productos como tratamientos para dotar las superficies de nuevas funcionalidades ha cobrado mayor relevancia. Algunas de las estrategias observadas en la bibliografía reciente, con objeto de obtener superficies con una respuesta reversible en sus propiedades de humectación, abordan
- 10 el empleo de nanopartículas funcionalizadas (Xu, X., Li, M., Li, X. & Zhang, L. *Fabricated smart sponge with switchable wettability and photocatalytic response for controllable oil-water separation and pollutants removal. J. Ind. Eng. Chem.* 92, 278-286 (2020); Wang, F. et al. *Highly-efficient separation of oil and water enabled by a silica nanoparticle coating with pH-triggered tunable surface wettability. J. Colloid*
- 15 *Interface Sci.* 557, 65-75 (2019)) con grupos funcionales de diversa índole, como grupos carboxílicos, amino- e hidroxilo, que propician un fenómeno de hidrofilia inducida en respuesta a variaciones de pH.

La presente invención constituye un método rápido, con un reducido tiempo de

20 tratamiento y curado del producto, aplicable en grandes o pequeñas superficies por métodos comunes, como: inmersión, pulverización, brocha o rodillo, entre otros. Para este fin son empleados productos aminoalquil alcoxisilanos cuyos grupos amino-, por protonación y desprotonación, pueden establecer equilibrios de pH y modificar la influencia de una matriz hidrofóbica organosilicea, basada en alcoxisilanos, de forma

25 reversible. Asimismo, estos grupos funcionales son capaces de complejar cationes metálicos, tales como: cobre, plata o cinc, que además de modificar las propiedades de humectación de la superficie de forma reversible mediante un equilibrio de formación de complejos, poseen una comprobada actividad biocida (Kakakhel, M. A. et al. *Controlling biodeterioration of cultural heritage objects with biocides: A review. Int. Biodeterior. Biodegrad.* 143, 104721 (2019)), disminuyendo efectivamente la bio-

30 receptividad de las superficies tratadas.

Materiales con actividad biocida, o de escasa bio-receptividad, que de forma pasiva disminuyan la carga microbiana de sus superficies suponen activos de vital importancia

35 en entornos específicos, tales como: los hospitalarios, a fin de evitar infecciones nosocomiales; urbanísticos o de infraestructuras, creando materiales de construcción

libres de colonización y biodeterioro; náuticos, con objetivo de evitar la formación de biofilms; u otros como el del patrimonio cultural, para su protección y conservación.

El uso de productos basados en alcoxisilanos para el tratamiento de materiales de construcción es generalizado dada su capacidad para penetrar en la estructura porosa de estos materiales y polimerizar *in situ* por medio de una ruta sol-gel, reduciendo la energía superficial y proporcionando propiedades hidrofugantes (*Carrascosa, L. A. M., Zarzuela, R., Badreldin, N. & Mosquera, M. J. A Simple, Long-Lasting Treatment for Concrete by Combining Hydrophobic Performance with a Photoinduced Superhydrophilic Surface for Easy Removal of Oil Pollutants. ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 19974-19987 (2020)*). Estos poseen también una importante compatibilidad con materiales textiles, como el poliéster o el algodón, interaccionando el producto con las fibras del tejido mediante fuerzas de interacción principalmente de naturaleza débil, como puentes de hidrógeno, o incluso llegando a copolimerizar en la estructura (*Boukhriss, A. et al. Sol-gel based water repellent coatings for textiles. doi:10.1007/s10570-015-0565-7*).

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un producto específicamente diseñado para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos, que dota al material de una combinación de propiedades hidrófobas, que es además reversible, por respuesta a variaciones de pH o presencia de cationes de metales de transición, a través de un mecanismo de hidrofilia inducida que genera, en contacto con agua, un carácter oleofóbico reversible, facilitando la eliminación de cualquier mancha depositada en su superficie, al tiempo que mantiene su efecto de protección frente al agua y agentes hidrosolubles; así como para la reducción de la bio-receptividad por tratamiento posterior con cationes metálicos con comprobado efecto biocida; además de otras potenciales aplicaciones como la generación de tejidos filtrantes para la separación de mezclas agua/aceite.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un sol compuesto por:

- (i) Un alcohol de cadena corta (1 a 5 carbonos), preferiblemente 2-propanol, cuya proporción, que debe mantenerse entre el 50 y 90% vol/vol para mantener la miscibilidad y no alterar la efectividad del tratamiento, puede modificarse con el fin de alterar alguna de las propiedades del producto,

como la estabilidad, la viscosidad o el grosor del recubrimiento en aplicaciones concretas.

- (ii) Un alquilalcoxisilano con una cadena alifática de entre 3 y 20 carbonos (con una concentración de entre el 3,0 y el 12,0% vol/vol), que reduce la energía superficial del recubrimiento y produce un comportamiento hidrofóbico.
- (iii) Un compuesto con grupos funcionales amino-, mediante el empleo de productos aminoalquil alcoxisilanos, con una cadena conteniendo entre 3 y 10 carbonos y 1-4 nitrógenos en una relación N:C de al menos 1:3, incluidos como parte de la formulación del producto, con al menos una proporción del 5% vol/vol.
- (iv) Un tensioactivo no-iónico (con una concentración entre 0,2 y 1,0% vol/vol). El tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferiblemente n-octilamina. Su función es actuar como catalizador básico de la reacción sol-gel.
- (v) Partículas de dióxido de silicio, entre 0,1 y 1% peso/volumen, en caso de querer dotar la superficie de una rugosidad superficial que haga acentuar las propiedades de humectación en su carácter superhidrofóbico (definido por ángulos de contacto $>150^\circ$ y deslizamiento del agua con inclinación inferior a 10°) o superhidrofílico (definido por ángulos de contacto $<10^\circ$). Estas nanopartículas, con un tamaño entre 10 y 200 nm, pueden funcionalizarse con grupos alquilo hidrofóbicos y/o grupos amino-terminales a fin de regular las propiedades de humectación y/o la sensibilidad al pH.

En una realización preferida, el alcohol de cadena corta es 2-propanol, el alcoxisilano es n-propiltriatoxisilano, y el aminoalquil alcoxisilano es N-(3-(trimetoxisililpropil)-etilendiamina o N-(3-(trimetoxisililpropil)-dietilentriamina con una concentración no superior al 10% en volumen y la n-octilamina se encuentra en una concentración entre 0,2-1,0% v/v.

En otra realización preferida, el producto puede contener adicionalmente en su formulación nanopartículas de dióxido de silicio funcionalizadas (es decir, modificadas químicamente en superficie con grupos alquilo hidrofóbicos y/o grupos amino-terminales), con una concentración no superior al 1% en p/v.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al proceso general de preparación del producto consiste en la mezcla de todos sus componentes en un recipiente. Esta mezcla es homogeneizada mediante baño de ultrasonidos durante un tiempo no inferior a 30 minutos. En este punto el producto está listo para la aplicación en el
5 substrato textil o cerámico poroso mediante métodos comunes, como inmersión, pulverización, brocha o rodillo. En caso de que la aplicación no sea inmediata, el producto debe ser envasado en un recipiente que asegure su correcto aislamiento frente a la humedad del aire.

10 Un tercer aspecto de la invención se refiere al procedimiento de activación y desactivación del efecto de hidrofilia y oleofobia en contacto con agua que el producto es capaz de producir al material sobre el que se aplica. El producto aminoalquil
alcoxisilano posee la capacidad de proporcionar una respuesta a estímulos externos, en el caso del producto objeto de la patente, frente a variaciones de pH o presencia de
15 iones, provocando un fenómeno de hidrofilia inducida como consecuencia de un equilibrio de pH por protonación-desprotonación de sus grupos amino- o bien, por formación de complejos con metales de transición. Estos cambios químicos aumentan la polaridad y energía superficial del recubrimiento siempre que la ratio atómica N:C
de la cadena sea suficiente (1:3 o superior) para que el efecto predomine sobre la
20 influencia de la cadena alquílica apolar. Gracias a esta cualidad es posible regular el carácter hidrofóbico-hidrofílico u oleofóbico-oleofílico en condiciones de inmersión bajo agua de la superficie. Este fenómeno puede lograrse por inmersión o contacto con un paño húmedo de una disolución acuosa bien de pH controlado (en un rango de pH 2
a 4 para la protonación, provocando la hidrofilia, y 8 a 10 para la desprotonación,
25 provocando la hidrofobicidad) o de una sal metálica, por ejemplo, Cu^{2+} , Ag^+ y/o Zn^{2+} , de concentración variable, entre 0,025 y 1,0M.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a los usos particulares del producto objeto de la invención. Este producto consiste en un sol de reducida viscosidad y, por tanto,
30 puede ser aplicado por métodos sencillos (inmersión, pulverización, brocha, etc.) impregnando con facilidad la estructura fibrosa de los tejidos y los materiales cerámicos porosos. El mecanismo de hidrofilia inducida que es posible generar en el material en el que se aplica el producto, le confiere un carácter oleofóbico reversible, el cual facilita la eliminación de cualquier mancha depositada en su superficie, al
35 tiempo que mantiene su efecto de protección frente al agua y agentes hidrosolubles. Por otra parte, por tratamiento posterior con cationes metálicos, produce sobre el

material en el que se aplique el producto una reducción de la bio-receptividad con comprobado efecto biocida.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

5

FIGURA 1. Descripción del proceso de síntesis objeto de la patente.

FIGURA 2. Variación del ángulo de contacto estático de una muestra en el transcurso de un ensayo de abrasión.

10

FIGURA 3. Imágenes fotográficas y de microscopía electrónica de barrido tras la finalización del ensayo.

FIGURA 4. Evolución del ángulo de contacto estático, por respuesta a variaciones de pH, en dos muestras de algodón y poliéster tratadas con el producto objeto de la invención, ED 1:1 (N50), en sucesivas etapas de inmersión y secado en una disolución reguladora a pH 2 y pH 10.

FIGURA 5. Fotografías de un textil tratado con el producto objeto de la patente, E (N200), en su estado hidrofóbico/oleofílico (no activado) situado en la boca de un recipiente que contiene agua (coloreada con azul de metileno) y cloroformo (coloreado con rodamina B), observándose una separación perfecta de las fases por acción de la superficie filtrante.

FIGURA 6. Fotografías de dos textiles, de poliéster y algodón, tratados con el producto objeto de la patente, ED 9:1, en su estado hidrofóbico/oleofílico (no activado), y en su estado hidrofílico y oleofóbico, por respuesta a las variaciones de pH, en condiciones de inmersión bajo agua, con gotas de cloroformo, coloreado con rodamina B, depositados sobre superficie.

30

FIGURA 7. Evolución del ángulo de contacto estático, por respuesta a la presencia de iones, tras sucesivas etapas de carga y descarga de cationes cobre (II) y variación del cambio de color total en el proceso.

FIGURA 8. Transición del carácter hidrofóbico a hidrofílico de tejidos de poliéster tratados por interacción con cationes metálicos.

FIGURA 9. Fotografías e imágenes de microscopia óptica de muestras textiles de poliéster tras 11 días del comienzo de un ensayo de colonización por hongos.

5 **FIGURA 10.** Cuantificación de ATP (pg) por unidad de área (m²) en tejidos de poliéster del ensayo por colonización de hongos y porcentaje de inhibición del tratamiento, y cargado con diferentes cationes metálicos, respecto a la muestra de control sin tratamiento.

10 **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.**

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle el producto objeto de la invención, se describen resultados obtenidos a escala de laboratorio. En concreto, en el ejemplo 1 se describe la síntesis de un producto preparado de acuerdo con el método descrito, y su aplicación en tejido de poliéster (tereftalato de polietileno, 100%).
 15 Posteriormente, se describe la evaluación de la eficacia del producto aplicado. En el segundo ejemplo, se comprueba la eficacia del tratamiento expuesto en el Ejemplo 1 para responder, mediante un mecanismo de hidrofilia inducida, a la presencia de iones, revirtiendo el comportamiento de su superficie alternativamente entre los estados
 20 hidrofóbico e hidrofílico.

EJEMPLO 1

Un producto objeto de la invención, denominado E (N200), se preparó de acuerdo con la siguiente ruta de síntesis: Se adicionaron secuencialmente, sobre una base de un
 25 disolvente orgánico, 2-propanol, un alquilalcoxisilano (n-propiltrietoxisilano, denominado PTEO, de Fluorochem), un surfactante no iónico (n-octilamina, de Sigma-Aldrich) y nanopartículas (NPs) de dióxido de SiO₂ (Aerosil 200, de Evonik) funcionalizadas con PTEO y un aminoalquil alcoxisilano (N-(3-(trimetoxisililpropil)-
 30 dietilentriamina (TPD), de Sigma-Aldrich). Por último, se homogeneizó la mezcla mediante ultrasonidos durante 30 minutos. Las proporciones de 2-propanol, PTEO y n-octilamina fueron 90,6; 9 y 0,4 %v/v respectivamente. En cuanto a las NPs de SiO₂ funcionalizadas, se añadieron en una proporción del 1% en peso, respecto del volumen total del sol.

35

Múltiples muestras de poliéster (tipo PET, 100%) de 4x4 cm son tratadas con el producto anteriormente descrito con la finalidad de evaluar la eficacia y durabilidad del tratamiento. Los valores de viscosidad, tiempo de gelificación, consumo, ángulo de contacto estático e histéresis se muestran en la Tabla 1.

5

Tabla 1. Valores de viscosidad, tiempo de gelificación, consumo de producto, ángulo de contacto e histéresis del producto sintetizado.

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Tiempo de gelificación (h)	Consumo (g/m ²)	Ángulo de contacto estático (°)	Histéresis (°)
E (N200)	2,33	< 24	266 ± 4	142 ± 4	12 ± 4

Tras la síntesis, se calculó la viscosidad de los productos a 25°C, temperatura mantenida con un recirculador, empleando un viscosímetro rotacional de cilindro concéntrico de Brookfield (modelo DV-II+). La viscosidad del tratamiento, de 2,33 mPa·s, es similar a otros productos superficiales de base alcohólica (*Carrascosa, L. A. M., Facio, D. S. & Mosquera, M. J. Producing superhydrophobic roof tiles. Nanotechnology 27, (2016)*), por ello es apto para su aplicación por métodos convencionales.

Se determinó el tiempo de gelificación, depositando unos 10 mL de producto en placas de Petri que quedaron expuestas al aire a temperatura ambiente (20°C, 40% HR). El producto gelifica de forma espontánea, pero no inmediata, con un tiempo de gelificación inferior a 24 horas desde la síntesis del producto; la estabilidad del producto en bote cerrado es superior a un mes.

El consumo fue calculado (cantidad de producto absorbido) pesando las muestras antes e inmediatamente después de ser tratadas. El consumo asciende a 266 gramos por metro cuadrado de poliéster tratado, principalmente, asociado al volumen de disolvente empleado en la formulación del producto.

El ángulo de contacto estático, al igual que la histéresis, fueron determinados mediante un equipo de videomedición de ángulo de contacto. El ángulo de contacto estático observado, en conjunción con una histéresis próxima a 10° y una elevada repelencia al agua indican un carácter superhidrofóbico de la superficie tratada, propiciado por la formación de un estado de Cassie-Baxter.

A continuación, se evaluó la durabilidad del tratamiento en una muestra de poliéster de 10 x 10 cm mediante un ensayo de resistencia a la abrasión. Para ello, se utilizó un abrasímetro rotacional modelo 5135 Abraser de Taber Instruments. En el ensayo, la muestra fue sometida a un desgaste por fricción de dos muelas abrasivas recubiertas de tiras de lija Taber S-33, constituidas por óxido de aluminio finamente dividido (calificación 360 FEPA) durante 240 ciclos abrasivos. Tras el ensayo (ver Figura 2) la muestra mantuvo su carácter hidrofóbico, con un ángulo de contacto estático de aproximadamente 119°, a pesar del apreciable daño en sus fibras, tal y como se observa en la Figura 3, indicando una notable durabilidad del tratamiento en condiciones de extrema abrasión.

EJEMPLO 2

Se prepararon dos productos con los compuestos mencionados en el Ejemplo 1, n-propiltriethoxisilano (denominado PTEO) y N-(3-(trimetoxisililpropil)-etilendiamina (denominado TPD), estos son:

1. ED 9:1, con una proporción relativa entre los compuestos PTEO y TPD 9:1 en % v/v.
2. ED 1:1 (N50), con una proporción relativa entre los compuestos PTEO y TPD 1:1 en % v/v y con NPs funcionalizadas de dióxido de silicio con el producto TPD.

Los productos se prepararon de acuerdo con la siguiente ruta de síntesis: Se adicionaron secuencialmente, sobre una base de un disolvente orgánico, 2-propanol, los compuestos PTEO, TPD, y n-octilamina. Por último, se homogeneizó mediante ultrasonidos durante 30 minutos. Las proporciones de 2-pentanol, PTEO, TPD y n-octilamina fueron 90,6; 9; 1 y 0,4 %v/v respectivamente, en el producto ED 9:1 y 90,6; 5; 5 y 0,4 %v/v respectivamente, en el caso del producto ED 1:1 (N50). Adicionalmente, se añadieron NPs funcionalizadas en el producto ED 1:1 (N50), en una proporción del 1% en peso, respecto del volumen total del sol.

Múltiples muestras de tejido de poliéster (tipo PET, 100%) y algodón (celulosa, 100%) de 4x4 cm fueron tratadas con los productos anteriormente descritos con la finalidad de evaluar el fenómeno de hidrofilia inducida por respuesta a variaciones de pH y presencia de iones.

La respuesta a variaciones de pH se evaluó utilizando tres disoluciones reguladoras preparadas en el laboratorio: una primera solución de NaCl acidificada con HCl y pH 2; una segunda solución de ácido acético/acetato y pH 4; y una tercera solución de bicarbonato/carbonato sódico y pH 10.

5

La respuesta a variaciones de pH se evaluó utilizando tres disoluciones preparadas en el laboratorio, una primera disolución reguladora se trata de una solución de NaCl acidificada con HCL de naturaleza ácida con pH 2, preparada con ácido clorhídrico, de Honeywell Fluka y cloruro potásico, de Panreac; una segunda disolución reguladora, de naturaleza ácida con pH 4, preparada con ácido acético glacial, de Supelco y acetato sódico, de Panreac AppliChem; y una tercera disolución, de naturaleza básica con pH 10, preparada con carbonato cálcico, de Honeywell Fluka.

10

Se analizó el cambio en el ángulo de contacto estático (denominado ACE) de muestras textiles poliéster y algodón tratadas con el producto ED 1:1 (N50) tras inmersión y secado en las disoluciones a pH 2 y 10 anteriormente descritas. El resultado, mostrado en la Figura 4, verificó la respuesta a las variaciones de pH del producto, modificando las propiedades de humectación de los tejidos de poliéster y algodón modificados, alternando entre un comportamiento hidrofóbico ($ACE > 90^\circ$) e hidrofílico ($ACE < 90^\circ$). Posteriormente, y con la finalidad de evaluar la modificación de las propiedades oleofóbicas en condiciones de inmersión bajo agua, en respuesta a estas variaciones de pH, se tomaron dos muestras textiles de poliéster tratadas con el producto ED 9:1, anteriormente descrito, activando en una de ellas su carácter hidrofílico por inmersión en una disolución reguladora de pH 4, mencionada antes, y, posteriormente, sumergiendo ambas en agua desionizada y depositando sobre su superficie gotas de cloroformo (coloreado con rodamina B), tal y como se muestra en la Figura 5. El textil no activado, de carácter hidrofóbico, mostró un comportamiento oleofílico, por formación de un estado de Wenzel de la gota de aceite sobre la superficie mientras que, por el contrario, el textil activado, de carácter hidrofílico, mostró un comportamiento oleofóbico, por formación de un estado de Cassie-Baxter.

15

20

25

30

Dada la capacidad de estos textiles modificados de alternar su comportamiento entre un carácter oleofóbico y oleofílico, en condiciones de inmersión bajo agua, por respuesta a las variaciones de pH se estudió su potencial aplicación como superficie filtrante para la separación de mezclas agua/aceite. Tal y como se observa en la Figura 6, un textil no activado, y por lo tanto hidrofóbico/oleofílico fue capaz de separar con

35

eficacia una mezcla inmiscible de cloroformo (coloreado con rodamina B) y agua (coloreada con azul de metileno), verificando su potencial aplicación como filtro.

5 EJEMPLO 3

En el tercer ejemplo, se aplicó el tratamiento descrito en el Ejemplo 1 en muestras de poliéster de 4x4 cm, con la finalidad de verificar la interacción de los grupos funcionales amino- con diferentes cationes metálicos de transición y como ello puede modificar las propiedades de humectación de la superficie tratada. Para ello, se prepararon disoluciones 0,1 mol/L de sulfato de cobre (II) pentahidratado, de Honeywell Fluka nitrato de plata, de Sigma Aldrich; acetato de cinc, de Panreac Applichem; y nitrato de calcio tetrahidrato, de Honeywell Fluka. Posteriormente, se desarrolló el siguiente protocolo, empleando uno de los cationes, concretamente, cobre (II), con el objetivo de comprobar la reversibilidad del proceso de respuesta a presencia de iones:

1. Se sumergió un textil en una disolución 0,1 mol/L de sulfato de cobre (II) descrito anteriormente, con objetivo de inducir la hidrofilia en la muestra.
2. Se secó el textil entre dos capas de papel filtrante, depositando un peso constante de aproximadamente 2 Kg, y, adicionalmente, mediante una pistola de calor a baja temperatura a una distancia de 20 cm de la muestra, un minuto por cada cara.
3. Se midió en este momento el ángulo de contacto estático (denominado ACE), así como el cambio de color mediante espectrofotómetro colorímetro.

El complejo formado entre los grupos amino- y cationes cobre (II) produce una coloración intensa azulada, por este motivo, se siguió la modificación del ángulo de contacto estático con el cambio de color utilizando un espectrómetro de reflexión para sólidos modelo ColorFlex de Hunterlab, con las siguientes condiciones: iluminante D65, observador 10° y estándar CIE L*a*b*, determinando la diferencia de color total (ΔE^*). Los valores de ACE y ΔE^* se muestran en la Figura 7.

Se observó cómo el tejido tratado modificaba sus propiedades de humectación, alternando entre un carácter hidrofóbico, por inmersión y secado en una disolución en sulfato de cobre (II), e hidrofílico, por inmersión y secado en una disolución reguladora a pH 4, descrita en el Ejemplo 2, de forma consistente y reproducible entre las

diferentes muestras de poliéster tratadas. Asimismo, el cambio de color total entre las diferentes inmersiones en ambas disoluciones verificó la formación del complejo, por interacción con cationes Cu^{2+} , y su posterior liberación en medio ácido.

- 5 Posteriormente, se comprobó la posibilidad de utilizar otros iones con la finalidad de inducir el carácter hidrofílico; tal y como se observa en la Figura 8, iones plata y cinc pueden fomentar el estado hidrofílico de la superficie, sin embargo, este efecto no se obtiene por medio de la utilización de iones calcio, probablemente, relacionado con una escasa interacción con los grupos amino- del tratamiento. La captura selectiva de
10 estos cationes de naturaleza metálica, y, concretamente, siendo el cobre un metal pesado potencialmente contaminante, la aplicación de estos tejidos como filtro para la descontaminación de aguas resulta de especial interés.

EJEMPLO 4

15

- En el cuarto ejemplo, se utilizaron cinco muestras textiles de poliéster de 4 x 3 cm: una muestra sin tratamiento, a modo de control, y cuatro muestras tratadas con el producto descrito en el Ejemplo 1; activando en tres de ellas su carácter hidrofílico, siguiendo el protocolo mostrado en el Ejemplo 2, utilizando cationes cobre, plata y cinc, que poseen
20 además un comprobado efecto biocida. Posteriormente, se tomaron hongos ambientales, raspados localmente mediante hisopos estériles, realizando siembra estriada en placas de medio PDA sin antibióticos, resembrando trozos de agar visiblemente colonizados de aquellas zonas en las que se observaba esporulación en nuevas palcas de PDA recién preparado. Días posteriores, se aisló una tipología de
25 hongo cuyas características morfológicas corresponden con el género *Penicillium*, y, seguidamente, se suspendieron trozos del agar visiblemente colonizados en una solución salina estéril al 0,85 % (NaCl), filtrando con un filtro de nylon para jeringa de 0,45 μm de tamaño de poro. Por último, se adicionó un tensioactivo, Tween 80, al 0,4 % v/v, principalmente con la finalidad de poder humectar la superficie superhidrofóbica
30 del tejido tratado no activado.

- Los tejidos se inocularon depositando microgotas de 200 μL , y, seguidamente, se introdujeron en autoclave a 25°C en recipiente cerrado con una atmósfera saturada de humedad. Adicionalmente, y tras los primeros 5 días del ensayo, se adicionó una
35 disolución en medio salino (NaCl) de D-(+) glucosa anhidra, de Panreac Applichem, al 1% p/v a fin de potenciar el crecimiento.

Fotografías de los tejidos tras 11 días desde el comienzo del ensayo, así como imágenes de microscopía óptica se muestran en la Figura 9 y dos gráficas mostrando la cuantificación del ATP presente en los tejidos por unidad de área se muestran en la

5 Figura 10. Solo la muestra control, sin tratamiento, mostró crecimiento visible de hongos, sin embargo, la cantidad de ATP presente por unidad de área fue superior en la muestra tratada con el producto E (N200), esto es debido a una proliferación de bacterias, dada la ausencia de antibióticos, en el inóculo inicial. Asimismo, la notable

10 disminución del ATP en las muestras en aquellos tejidos cargados (tras inmersión y secado en disoluciones de estos iones, como se muestra en el Ejemplo 3) con cationes metálicos, con comprobado efecto biocida, muestran la efectividad de este tratamiento con la finalidad de disminuir, de forma no selectiva, crecimiento de hongos y bacterias.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

15

Los productos objeto de la invención presentan aplicación como tratamientos de protección en materiales textiles y cerámicos porosos. En concreto, dota de propiedades hidrofugantes y repelentes al agua (superhidrofugantes) reversibles mediante un mecanismo de hidrofilia inducida, por efecto de variaciones de pH o

20 interacción con cationes de metales de transición que genera a su vez, en inmersión bajo agua, propiedades oleofóbicas. Asimismo, un tratamiento posterior con diferentes cationes metálicos con comprobado efecto biocida permite disminuir la bio-receptividad de las superficies, generando superficies antimicrobianas.

Los materiales pueden ser tratados individualmente inmersión, o pueden abarcarse

25 grandes áreas con técnicas sencillas de aplicación *in situ* como pulverización, brocha, rodillo o cualquier otro procedimiento, ocurriendo la reacción de polimerización e interacción con el sustrato de forma espontánea en un periodo de tiempo inferior a 48 horas pudiendo acelerarse, en aquellos casos necesarios, mediante tratamiento térmico a 100°C durante una hora.

30

REIVINDICACIONES

1. Producto con propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes reversibles para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos, consistente en un sol estable que comprende:
 - un alcohol de cadena corta (1 a 5 carbonos), con una concentración de entre el 50 y 90% vol/vol,
 - un alquilalcoxisilano, con una cadena alifática de entre 3 y 20 carbonos, con una concentración de entre el 3,0 y el 12,0% vol/vol.,
 - un aminoalquil alcoxisilano, con una cadena conteniendo entre 3 y 10 carbonos y 1-4 nitrógenos en una relación N:C de al menos 1:3, en al menos una proporción del 5% vol/vol.,
 - un tensioactivo no iónico, que es una amina primaria, con una concentración entre 0,2 y 1,0% vol/vol.
2. Producto, según reivindicación 1, donde el disolvente es 2-propanol en una concentración no superior al 90% en volumen.
3. Producto, según reivindicación 1, donde el alquilalcoxisilano es n-propiltrietoxisilano con una concentración no superior al 10% en volumen.
4. Producto, según reivindicación 1, donde el aminoalquil alcoxisilano es N-(3-(trimetoxisililpropil)-etilendiamina o N-(3-(trimetoxisililpropil)-dietilentriamina con una concentración no superior al 10% en volumen.
5. Producto, según reivindicación 1, donde el surfactante no-iónico es n-octilamina con una concentración entre 0,2-1,0% v/v.
6. Producto, según reivindicaciones 1 a 5, que adicionalmente puede contener en su formulación nanopartículas de dióxido de silicio funcionalizadas con una concentración no superior al 1% en p/v.
7. Procedimiento de obtención del producto con propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes reversibles, según reivindicaciones 1 a 6, que comprende las siguientes etapas:

- a) Mezcla del oligómero de sílice, el aminoalquil alcoxisilano y n-octilamina en el disolvente orgánico.
 - b) Dispersión sobre el compuesto de la etapa anterior de las nanopartículas de dióxido de silicio funcionalizadas, en caso de querer dotar la superficie de una rugosidad superficial que haga acentuar las propiedades de humectación en su carácter superhidrofóbico o superhidrofílico,.
 - c) Homogenización de la mezcla mediante agitación asistida por ultrasonidos.
8. Procedimiento de regulación de las propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes del producto para el recubrimiento de materiales textiles y cerámicos porosos, según reivindicaciones anteriores, que consiste en un mecanismo de hidrofilia inducida regulado por cambios de pH y/o presencia de cationes metálicos.
9. Procedimiento de activación de un efecto de hidrofilia y un efecto oleofóbico en contacto con agua, de un material textil o cerámico poroso sobre el que previamente se ha aplicado el producto, según reivindicación 8, que consiste en la realización de una etapa de inmersión y secado en una disolución de naturaleza ácida ($\text{pH} < 5$).
10. Procedimiento de reversión de un efecto de hidrofilia y un efecto oleofóbico en contacto con agua de un material textil o cerámico poroso, sobre el que previamente se ha aplicado el producto, según reivindicación 8, al que previamente se ha realizado una etapa de inmersión y secado en una disolución de naturaleza ácida ($\text{pH} < 5$), que consiste en hacerle recuperar su propiedad hidrofóbica y oleofílica inicial en contacto con agua, mediante su inmersión y secado en una disolución de naturaleza básica ($\text{pH} > 9$)
11. Procedimiento de activación de un efecto de hidrofilia y un efecto oleofóbico en contacto con agua de un material textil o cerámico poroso, sobre el que previamente se ha aplicado el producto, según reivindicación 8, que consiste en la aplicación de una etapa de inmersión y secado en una disolución de un catión metálico de transición con capacidad para ser acomplejado por los grupos amino-del tratamiento.

12. Procedimiento de reversión de un efecto de hidrofilia y un efecto oleofóbico en contacto con agua de un material textil o cerámico poroso, sobre el que previamente se ha aplicado el producto, según reivindicación 8, al que previamente se ha realizado una etapa de inmersión y secado en una disolución de un catión metálico de transición con capacidad para ser acomplejado por los grupos amino-
5 del tratamiento, que consiste en hacerle recuperar su propiedad hidrofóbica y oleofílica inicial en contacto con agua, mediante su inmersión y secado en una disolución de naturaleza ácida ($\text{pH} < 4$).
- 10 13. Uso del producto con propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes reversibles, según reivindicaciones anteriores, para facilitar la eliminación de cualquier mancha depositada en la superficie del material tratado, activando su carácter hidrofílico mediante la realización de una etapa de inmersión y secado en una disolución de naturaleza ácida ($\text{pH} < 5$) o en una disolución de un catión metálico de transición,
15 lo cual le confiere un carácter oleofóbico reversible, al tiempo que mantiene su efecto de protección frente al agua y agentes hidrosolubles.
14. Uso del producto con propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes reversibles, según reivindicaciones anteriores para dotar a la superficie tratada con
20 propiedades antimicrobianas, activando su carácter hidrofílico mediante la realización de una etapa de inmersión y secado en una disolución de sales de Cu^{2+} , Ag^+ y/o Zn^{2+} en una concentración variable, entre 0,025 y 1,0M.

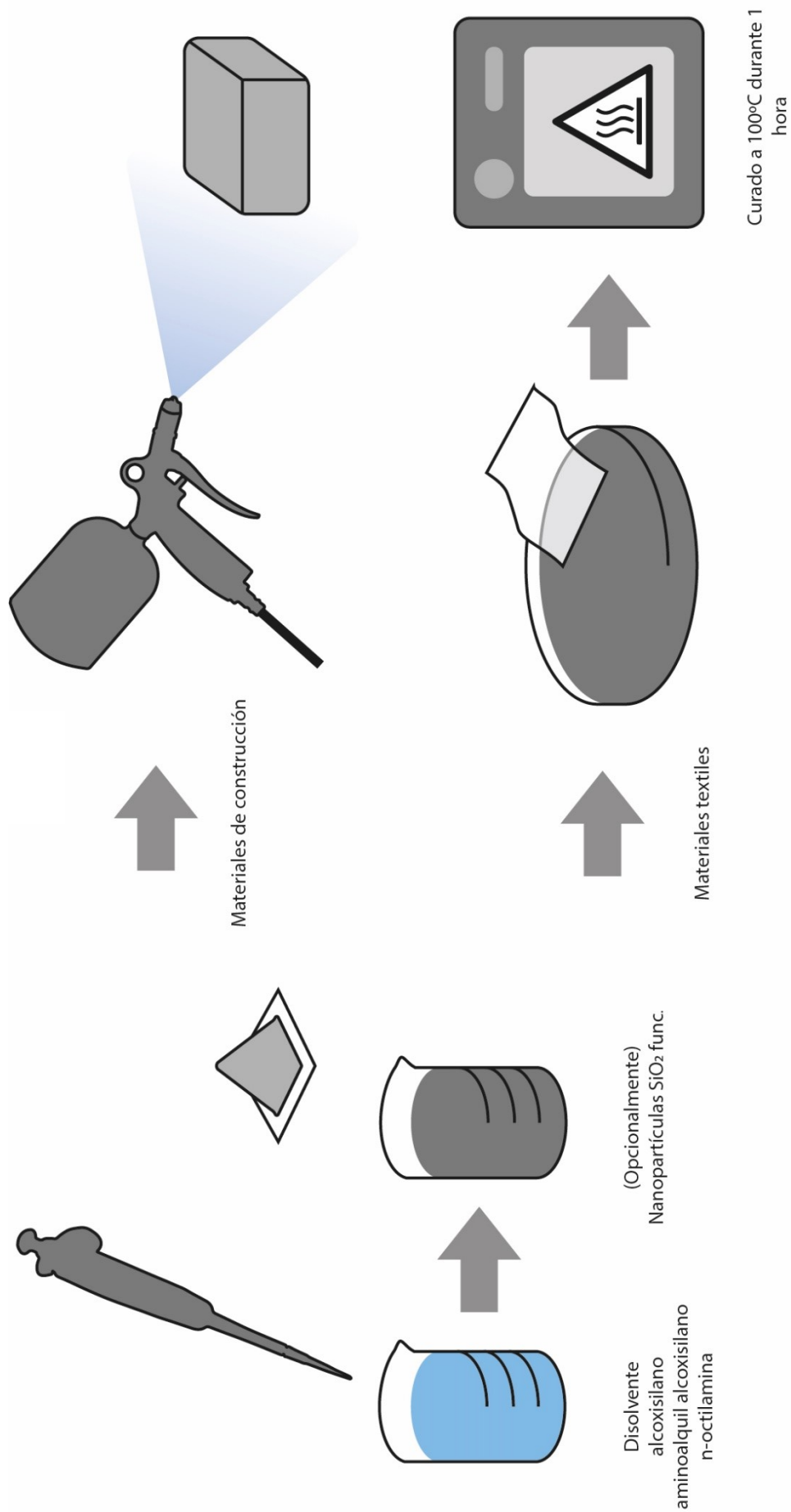


FIGURA 1

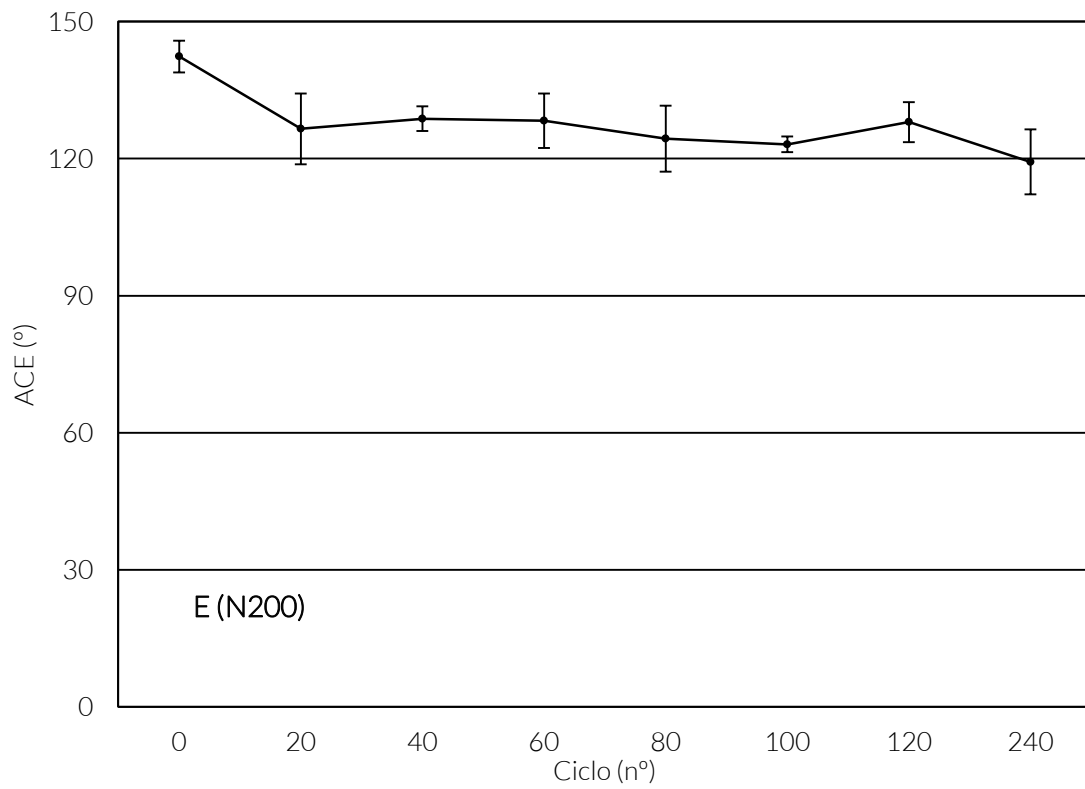


FIGURA 2

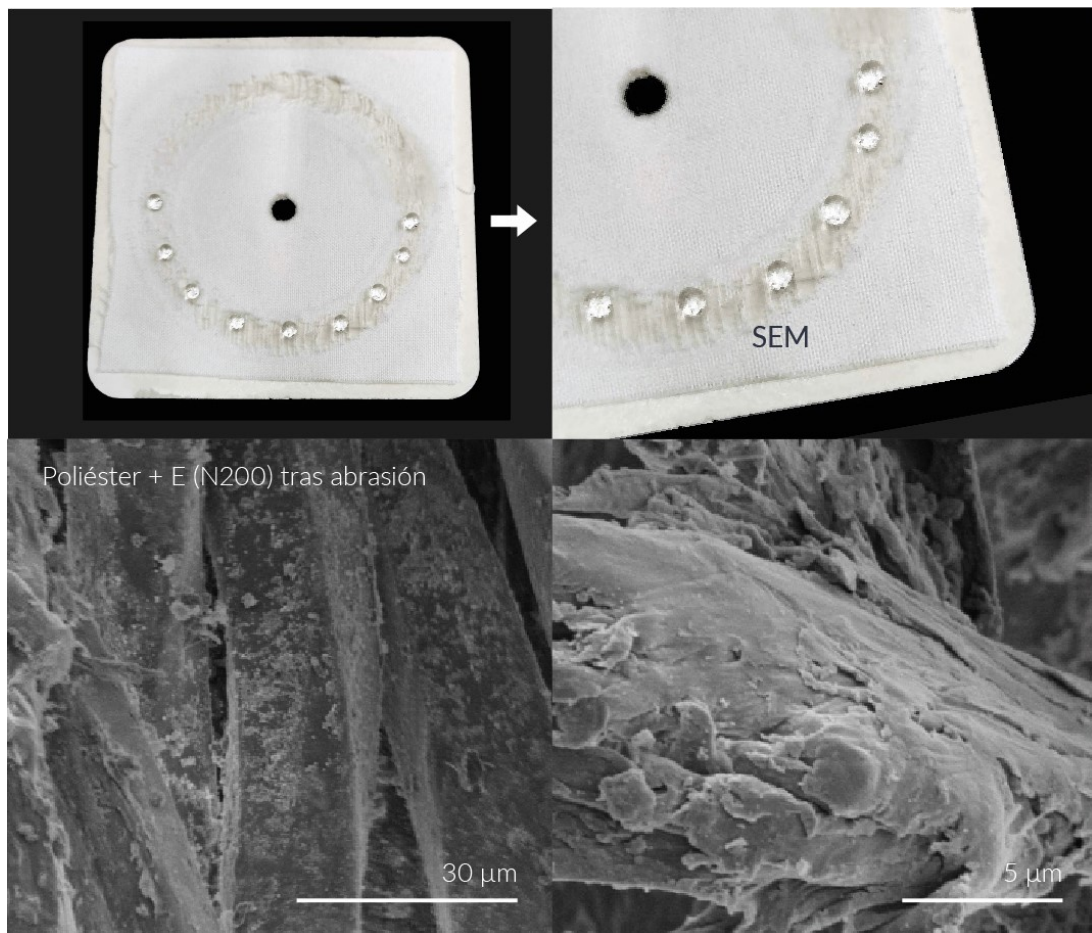


FIGURA 3

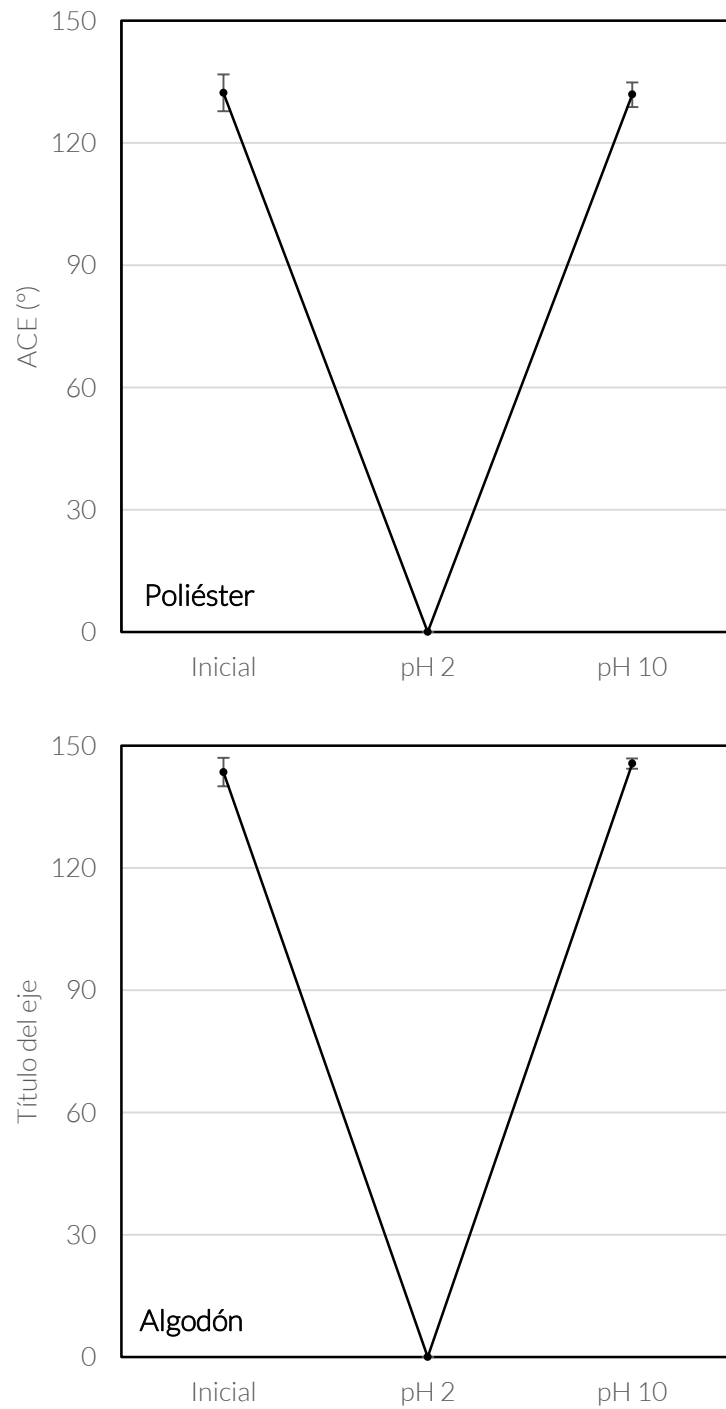


FIGURA 4

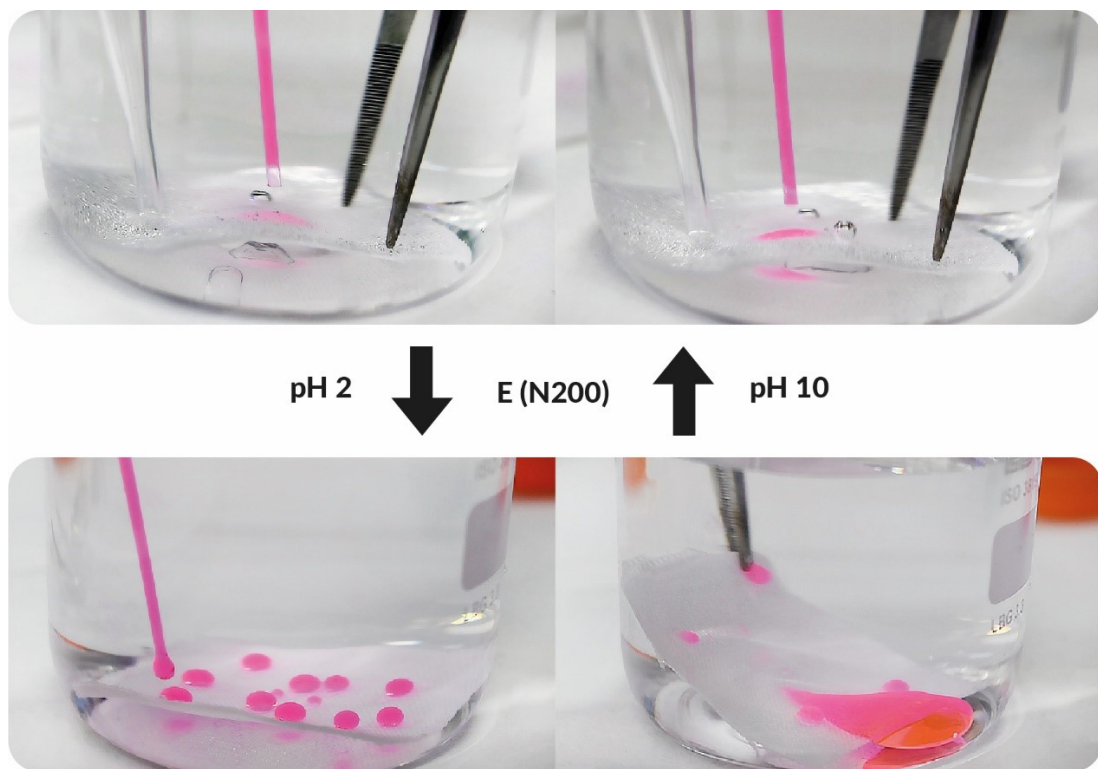


FIGURA 5



FIGURA 6

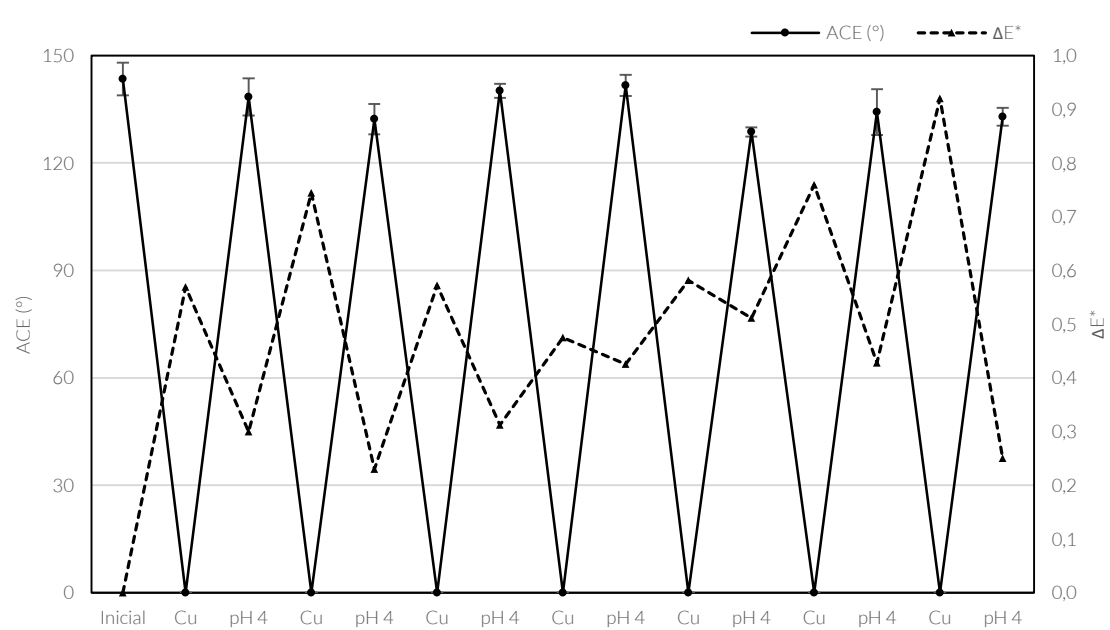


FIGURA 7

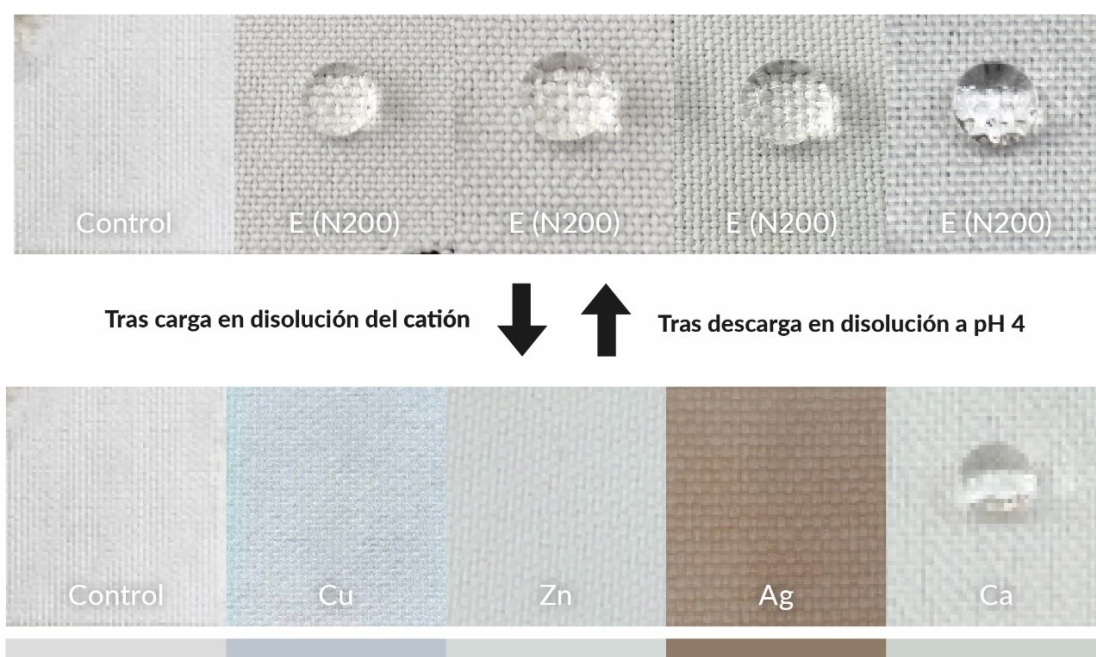


FIGURA 8

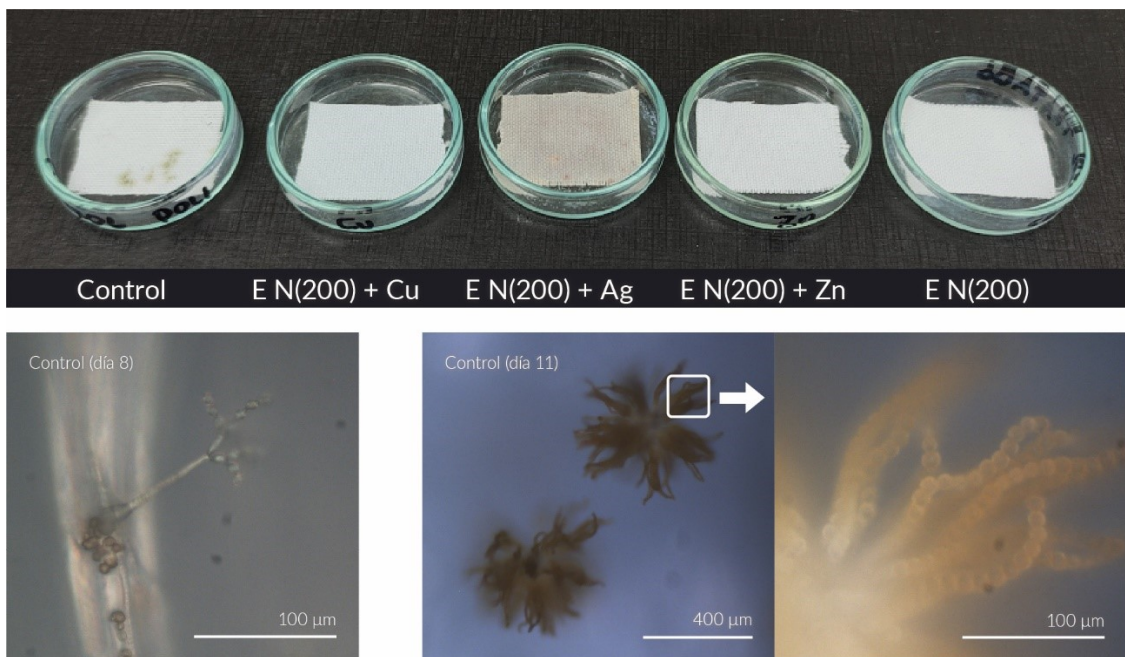


FIGURA 9

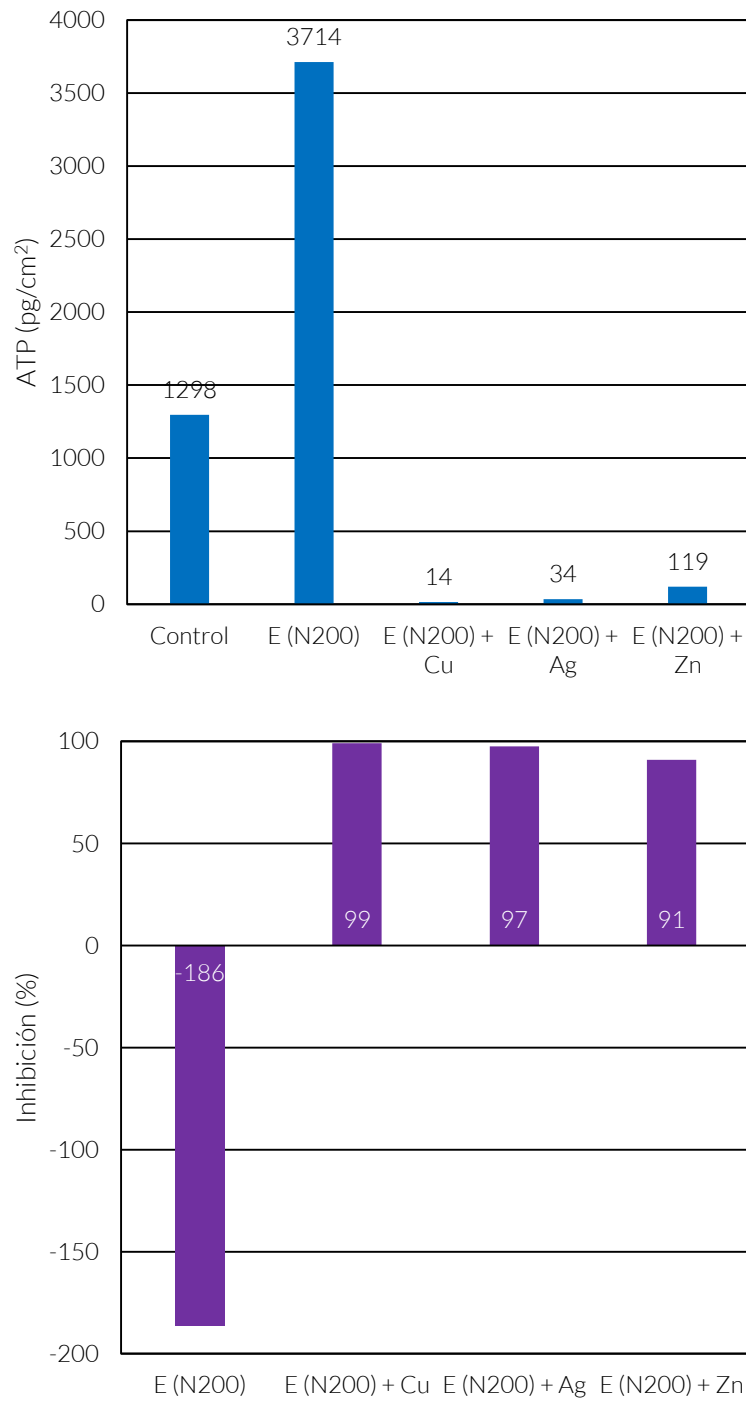


FIGURA 10



- ②① N.º solicitud: 202230407
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.05.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 0761675 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO) 12/03/1997, reivindicación 1.	1-14
A	US 2012312192 A1 (DETTY MICHAEL RAY et al.) 13/12/2012, reivindicación 1.	1-14
A	ASLANIDOU D et al. Superhydrophobic, superoleophobic and antimicrobial coatings for the protection of silk textiles. Coatings March 2018 MDPI Switzerland. , 28/02/2018, Vol. 8, Páginas 101 (13 pp. , suppl. 2 pp.) [en línea][recuperado el 31/06/2022]. Recuperado de Internet <URL: https://www.mdpi.com/2079-6412/8/3/101 >, ISSN 2079-6412 (print), <DOI: doi:10.3390/coatings8030101>. Sección 2.1	1-14
A	BOUKHRISS AICHA et al. Sol-gel based water repellent coatings for textiles. Cellulose, 20150204 Springer Netherlands, Netherlands. , 04/02/2015, Vol. 22, Páginas 1415 - 1425 [en línea][recuperado el 31/06/2022]. Recuperado de Internet <URL: https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-015-0565-7 >, ISSN 0969-0239, <DOI: doi:10.1007/s10570-015-0565-7>. Sección Materials and Methods	1-14
A	LUIS A M CARRASCOSA et al. Producing superhydrophobic roof tiles. Nanotechnology, 20160208 Institute of Physics Publishing, Bristol, GB. , 08/02/2016, Vol. 27, Páginas 95604 [en línea][recuperado el 31/06/2022]. Recuperado de Internet <URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/27/9/095604 >, ISSN 0957-4484, <DOI: doi:10.1088/0957-4484/27/9/095604>. Sección 2.1 Synthesis.	1-14

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
17.01.2023

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F7/18 (2006.01)

D06M13/513 (2006.01)

C04B41/49 (2006.01)

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

C07F, D06M, 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, XPESP, NPL, XIEE, XIEEE, MEDLINE, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX