

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 812 776**

(51) Int. Cl.:
C09D 191/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2016 PCT/US2016/056034**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17066097**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2016 E 16787964 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3362527**

(54) Título: **Formulación de cera repelente de agua**

(30) Prioridad:

13.10.2015 US 201514882150

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.03.2021

(73) Titular/es:

**ILLINOIS TOOL WORKS INC. (100.0%)
155 Harlem Avenue
Glenview, IL 60025, US**

(72) Inventor/es:

**PHANG, TZE, LEE y
BAJRAMI, ERGEST**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 812 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulación de cera repelente de agua

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a películas y recubrimientos repelentes de agua, y más específicamente a una formulación que vuelve hidrófoba una superficie de plástico y a un proceso para su uso.

10 Antecedentes de la invención

El agua presente sobre un artículo de visualización transparente puede alterar la visión. Artículos tales como visores de plástico, gafas, pantallas o ventanas sufren de forma rutinaria condensación de agua sobre sus superficies. Si dichos artículos se utilizan cuando el usuario está viajando, la alteración de la visión se convierte en un problema de seguridad. Esto se complica aún más cuando el artículo se usa por la noche, cuando el agua presente sobre la superficie del artículo difracta la luz. Además, el agua presente sobre la superficie de un artículo atrae la suciedad, que se acumula a medida que el agua se evapora; y durante la limpieza, la suciedad es abrasiva, lo que reduce la vida útil del plástico.

20 Tradicionalmente, los consumidores usan productos formulados para volver las superficies de vidrio repelentes al agua para tratar superficies de plástico. Desafortunadamente, debido a las diferencias en energía superficial y en la química entre el vidrio y los plásticos, los productos repelentes de agua para superficies de vidrio no proporcionan los efectos repelentes de agua deseados en las superficies de plástico y pueden volver el plástico más hidrófilo.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de una formulación repelente de agua eficaz para tratar varias superficies de plástico. También existe la necesidad de un proceso para la aplicación en campo de dicha formulación utilizando una aplicación de pulverización con gatillo convencional, un aerosol propulsor o una esponja o un paño para una aplicación utilizando los mismos.

30 Sumario de la invención

Se proporciona una composición que incluye una emulsión de cera catiónica en agua y un disolvente soporte miscible con agua para producir una solución clara y transparente que se seca para formar una película repelente de agua sobre un sustrato de plástico cuando la solución se seca. También se proporciona un proceso de aplicación de la misma.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

40 La presente invención tiene utilidad como una formulación repelente de agua para su aplicación en superficies de sustratos de plástico, en las que el repelente de agua forma una película sobre la superficie del sustrato de plástico para volver el sustrato subyacente hidrófobo. La formulación repelente de agua de la invención proporciona propiedades pronunciadas y duraderas de formación de gotas con el agua sobre una diversidad de plásticos. La formulación de la invención es susceptible de aplicarse a una diversidad de sustratos en condiciones de campo, dado que aún es capaz de impartir la hidrofobicidad deseada a los sustratos tratados.

45 La formulación repelente de agua de la invención puede aplicarse a sustratos de plástico tanto viejos como nuevos. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de sustratos de material plástico que pueden tratarse con la formulación repelente de agua de la invención incluyen diversos plásticos que incluyen acrílicos, acrilatos, polí(metacrilatos de metilo), homopolímero de polipropileno, polipropileno aleatorio, poliestireno, poli(ftalato de etileno), polisulfona, poli(ácido láctico), polietilenimina, acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-acronitrilo, metacrilato de metilo-butadieno-estireno, poliuretano termoplástico, estireno-etileno-butileno-estireno, poliolefina termoplástica, policarbonato de polietileno de baja densidad, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos ilustrativos no limitantes en los que se puede aplicar una formulación repelente de agua de la invención incluyen productos tales como parabrisas de motocicletas, gafas, visores, cascos, paneles para pistas de hockey y parabrisas de embarcaciones. Una formulación de la invención es muy adecuada para su aplicación a un sustrato de plástico transparente. La presente invención tiene el atributo de ser susceptible de aplicarse como una formulación que se aplica con un paño o mediante pulverización que forma una película sin recurrir a los complejos procesos de deposición que caracterizan los sistemas de la técnica anterior. Además de ser compatible con una diversidad de plásticos, una formulación de la invención también protege el plástico de la intemperie ambiental. Como resultado de la durabilidad de la película hidrófoba impartida a un sustrato basado en plástico por la composición de la invención, el sustrato de plástico tiende a: formas gotas con el agua y promover el desprendimiento de agua de la superficie; retener menos agua que atrae la suciedad sobre la superficie y, como resultado, el plástico debe limpiarse con menos frecuencia.

65 Si bien la presente invención se detalla adicionalmente con respecto a la aplicación a un sustrato de plástico, se aprecia que una composición de la invención se aplica fácilmente a numerosos otros sustratos para impartir películas hidrófobas a los mismos. Los ejemplos de sustratos no plásticos a los que se aplica fácilmente una formulación de la

invención incluyen metales, madera, superficies pintadas y vidrio. Cuando se describe una composición de la invención en el presente documento con respecto al porcentaje en peso total de diversos componentes, estas cantidades se proporcionan independientemente de los propulsores que se utilizan en envases de aerosol presurizados que contienen la formulación.

5 Debe entenderse que en los casos en que se proporciona un intervalo de valores, se pretende que el intervalo abarque no solo los valores de los puntos finales del intervalo sino también los valores intermedios del intervalo que se incluyen explícitamente dentro del intervalo y que varían en la última cifra significativa del intervalo. A modo de ejemplo, un intervalo indicado de 1 a 4 pretende incluir 1-2, 1-3, 2-4, 3-4 y 1-4.

10 Una formulación de la invención incluye un sistema de emulsión de cera acuoso en una sustancia soporte. La sustancia soporte presenta una mayor parte en peso de agua con una pequeña cantidad de disolvente orgánico. La formulación de la invención forma una solución o suspensión transparente. Cuando se aplica a una superficie de plástico, la formulación se seca para producir películas hidrófobas claras y transparentes. En algunas formas de realización de la 15 presente invención está presente un propulsor para proporcionar un recipiente de aerosol presurizado para dispensar una formulación de la invención sobre un sustrato diana.

20 Una formulación de la invención se basa en una emulsión de cera catiónica, estando compuesta la emulsión por una cera en partículas finamente dividida y un tensioactivo dispersado en agua. Una cera que se puede utilizar en la presente invención es una cera de parafina, o una cera basada en una fuente natural tal como aceite de ricino, palma o soja con triglicéridos u olefinas que constituyen el peso mayoritario de la cera. La cera utilizada en una emulsión de cera catiónica de la invención tiene un punto de fusión de entre 43,3 °C y 60 °C. En otras formas de realización más, la cera tiene una temperatura de fusión de entre 51,7 °C y 54,4 °C, lo que ayuda a la estabilidad de la emulsión en comparación con las emulsiones de cera de parafina refinada. Según la presente invención, las emulsiones de cera 25 incluyen entre el 15% y el 40% (en peso) de cera, y del 5% al 25% de tensioactivo añadido en función del peso de la cera. Las emulsiones basadas en cera se formulan según la presente invención con una carga catiónica y promueven la repelencia al agua sobre un sustrato de plástico. Se pretende que el porcentaje en peso de una emulsión de cera catiónica tal como se detalla en el presente documento incluya el agua y los tensioactivos de forma conjunta.

30 Las ceras que se van a emulsionar a menudo incluyen restos tales como grupos carboxilato o éster unidos al polímero de cera. En el proceso de emulsificación, estos restos se modifican con ácido para promover la formación de micelas alrededor de la cera por un tensioactivo. Para la preparación de estos tipos de emulsión, se utilizan ácidos orgánicos, tales como ácido acético glacial, o ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos similares para la modificación del grupo funcional. La cantidad de grupos funcionales que deben modificarse para formar una emulsión estable puede variar según las características de la cera, tales como su peso molecular y la cantidad de ramificación de la cadena. Este valor y el índice de acidez, descritos a continuación, proporcionan una indicación del 35 contenido de ácido carboxílico y éster libres de la cera. La norma ASTM D1386 representa un procedimiento para determinar el índice de acidez; la cantidad, en miligramos, de KOH necesaria para neutralizar un gramo de cera, lo que indica la cantidad de ácido carboxílico libre presente. Según la presente invención, la emulsión de cera tiene un contenido de aceite del 1 al 3% del peso total. Una emulsión de cera, típicamente, se formula previamente y se añade 40 a los otros componentes de la formulación.

45 Las composiciones de cera en una emulsión de cera de la invención tienen un índice de yodo (de entre 2,0 – 5,0) y puntos de fusión de entre 43,3 °C y 60 °C (según se determina, por ejemplo, mediante el punto de goteo de Mettler). Los tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, a modo de ilustración, imidazolinas, dietilamina o aminas etoxiladas, tales como seboamina. Se aprecia que se pueden utilizar en la presente invención tensioactivos con índices HLB de entre 9,0 y 11,0. Según la presente invención, el tensioactivo catiónico tiene un índice HLB de entre 4,0 y 12,0.

50 Una sustancia soporte capaz de dispersar la emulsión de cera incluye, a modo de ilustración, agua (desionizada) y alcoholes de cadena corta. Los ejemplos ilustrativos de alcoholes de cadena corta incluyen isopropanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicolmonoetíter, etilenglicolmonoetíter y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el disolvente orgánico está exento de VOC. Tal como se utiliza en el presente documento, "VOC" se define como un compuesto que figura en la United States Environmental Protection Agency Master List of 55 Volatile Organic Compounds (Lista general de compuestos orgánicos volátiles de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos).

60 Una composición de la invención, en algunas formas de realización, también puede contener un propulsor cuando se desea la administración en aerosol. En otras formas de realización, los consumidores aplican las composiciones de la invención mediante una simple pulverización con gatillo o simplemente aplicando una esponja sobre un sustrato diana. Una composición de la invención incluye opcionalmente un gas inerte, un halocarburo, dióxido de carbono o un propulsor de hidrocarburo en los casos en que se desea un sistema de suministro en aerosol de una composición de la invención. Los propulsores de aerosol que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, a modo de ilustración, difluoroetano, trifluoroetano; alcanos tales como butano, pentano, isobutano; propano; éteres tales como dimetiléter y dietiléter; nitrógeno; dióxido de carbono; y combinaciones de los mismos. La composición resultante que 65

incluye un propelador se sella dentro de un bote de aerosol metálico convencional y se aplica mediante aplicación por pulverización como es convencional en la técnica.

5 Una composición de la invención incluye una emulsión de cera acuosa que es capaz de formar una película hidrófoba sobre un sustrato de plástico, medida por un ángulo de contacto de gota de agua de más de 90 grados y típicamente de entre 95 y 110 grados. El ángulo de deslizamiento es inferior a 35 grados. Una composición de la invención incluye una emulsión de cera acuosa que es una dispersión estable (termodinámicamente estable) en almacenamiento, teniendo la fase dispersa pequeñas gotas con un tamaño que varía de 10 a 100 micrómetros. En determinadas formas de realización de la invención y para facilitar la formulación, se seleccionan compuestos de cera que se autoemulsionan en agua.

10 La cera autoemulsionante tiene el atributo de ser capaz de unir simultáneamente aceite y agua para formar una emulsión. Las ceras emulsionantes de la presente invención, al tener regiones hidrófobas e hidrófilas, permiten la unión simultánea de agua y sustancias hidrófobas. Sin pretender vincularse a ninguna teoría particular, se cree que los sustratos de plástico y, en particular, los sustratos de plástico son hidrófobos, mientras que la formulación de la invención es a base de agua y de carácter hidrófilo. A medida que la formulación se seca, las partículas de cera se adhieren al sustrato y se secan proporcionando una película cerosa que repele el agua.

15 20 En determinadas formas de realización de la invención, están presentes diversos aditivos en una formulación de la invención para mejorar una propiedad que incluye, a modo de ilustración, estabilidad de almacenamiento, formación de película, durabilidad de película y propiedades limpiadoras. Se proporcionan aditivos tales como un tinte para modificar el color de una composición de la invención, un biocida para inhibir el crecimiento microbiano, un amargante tal como un denatonio, fotoestabilizantes, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, espesantes, un disolvente limpiador o combinaciones de los mismos. Cada aditivo de entre un colorante, un biocida, un amargante, plastificantes de película, fotoestabilizantes, antiespumantes, inhibidores de la corrosión y espesantes está presente de forma independiente y típicamente en una composición de la invención en una cantidad del 0 al 5 por ciento en peso total, mientras que en otras formas de realización específicas, cada uno está presente en una cantidad del 0,01 al 0,5 por ciento en peso total. Un disolvente limpiador tal como alcohol isopropílico, si está presente, está presente en una cantidad del 1 al 10 por ciento.

25 30 35 Un agente biocida en el presente documento incluye, a modo de ilustración, 2-metil-4-isotiazolin-3-on, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-on, 2-metil-4-isotiazolin-3-on, 1,2-bencisotiazolin-3-on, 1,2-bencisotiazolin-3-on, hidroximetilglicinato de sodio y combinaciones de los mismos.

40 45 50 Un agente antiespumante está presente en una determinada forma de realización en una cantidad suficiente para inhibir la formación de ampollas en una película hidrófoba así producida a partir de una composición de la invención. Los agentes antiespumantes que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, a modo de ilustración, antiespumantes a base de silicona; antiespumantes a base de aceite mineral y mezclas de polímeros destructores de espuma y sólidos hidrófobos tales como poliureas, tal como se sabe en la técnica. Los ejemplos de antiespumantes a base de silicona específicos incluyen, a modo de ilustración, polidimetsiloxano relleno de silice y polisiloxanos modificados con poliéster.

55 60 65 Un fotoestabilizante que se puede utilizar en la presente invención incluye, a modo de ilustración, una amina impedida líquida y benzotriazoles. Se aprecia que un fotoestabilizante también protege un sustrato de plástico del daño debido a la luz ambiental que puede enturbiar o degradar de otra forma un sustrato de plástico transparente.

70 75 80 Un inhibidor de la corrosión que se puede utilizar en la presente invención incluye, a modo de ilustración, benzoato de sodio, trietanolamina-dinonilnaftaleno, sal de ácido bórico-trietanolamina, sal de ácido fosfórico-trietanolamina, amoniaco, trietanolamina, caprilofonprionato y mezclas de los mismos.

85 90 95 100 Un espesante que se puede utilizar en la presente invención incluye, a modo de ilustración, polí(ácido acrílico), acrilato, goma xantana, carbopolos, éteres celulósicos, agarosa y combinaciones de los mismos.

105 Una composición de la invención se almacena fácilmente en recipientes de vidrio, metal o plástico fabricados a partir de plásticos tales como polietilenos, polipropilenos, nilones, polí(cloruro de vinilo) o polí(tereftalato de etileno), o botes de aerosol.

Las composiciones típicas y preferidas según la presente invención se proporcionan en la tabla 1.

Tabla 1. Formulación de la invención (cantidades en porcentaje en peso total excluyendo el propulsor opcional)

Ingrediente preferido		Típico
Emulsión de cera	2-20	3-10
Plastificante	0-5	0-1
Biocida	0-1	0-0,5
Disolvente limpiador	0-20	5-15
Fotoestabilizante	0-1	0-0,2
Antiespumante	0-1	0,01-0,5
Inhibidor de la corrosión	0-2	0-1
Sistema disolvente	hasta el 100%	
Agua y sustancia soporte	hasta el 100%	

5 Una composición de la invención se proporciona fácilmente como un kit en forma de botella o bote de aerosol. La botella está equipada opcionalmente con un gatillo (disparador) de bomba o pulverizador. Con la provisión de una toallita opcional para eliminar el exceso de composición, junto con las instrucciones para hacerlo, se puede utilizar un kit de la invención. Las instrucciones proporcionan detalles sobre cómo preparar un sustrato, aplicar la composición de la invención, eliminar el exceso del sustrato y el periodo de tiempo y las propiedades de la película así aplicada. Las instrucciones también pueden proporcionar detalles sobre cómo se vuelve a aplicar la composición una vez se haya deteriorado una película aplicada.

10 La presente invención se detalla adicionalmente con respecto a los ejemplos no limitantes siguientes que se proporcionan para ilustrar adicionalmente la preparación de composiciones de la invención específicas y determinados atributos asociados con las películas resultantes sobre sustratos.

15 Ejemplo 1

Limiador con propiedades repelentes:

20 Una composición para formulación de limiador de sustratos de plástico con propiedades de repelencia de agua contiene el 1 por ciento en peso total de una emulsión de cera (el 25% de cera de parafina catiónica modificada y el 15% de tensioactivo y un contenido de aceite del 3%, siendo el resto agua). La cera tiene una temperatura de fusión de 53,3 °C. Se proporciona una formulación de la invención específica en la tabla 2.

25 Tabla 2. Formulación de la invención específica con limpieza y repelencia (cantidades en porcentaje en peso total excluido el propulsor opcional)

Ingredientes	Peso
Agua desionizada	79,40
Codisolvente (propilenglicol)	10,00
Disolvente limpiador (alcohol isopropílico)	5,00
Emulsión de cera catiónica acuosa	5,00
Espesante (polímero cruzado de poliacrilato-1)	0,50
Biocida (2-metil-4-isotiazolin-3-ona)	0,10
Total	100,00

30 En la composición a base de agua, se utiliza como disolvente limiador alcohol isopropílico.

Ejemplo 2

Propiedades repelentes de agua:

35 Se proporciona una formulación de la invención con propiedades de repelencia de agua, en la que se utilizan los mismos constituyentes con respecto al ejemplo 1 y se detallan en la tabla 3.

40 Tabla 3. Formulación de la invención específica con repelencia (cantidades en porcentaje en peso total excluido el propulsor opcional)

Ingredientes	Peso
Agua desionizada	84,90
Codisolvente	10,00
Emulsión de cera catiónica acuosa	5,00
Biocida	0,10
Total	100,00

Ejemplo 3

- 5 Se utilizó un instrumento de ángulo de contacto (Kruss Mobile Drop) para medir el ángulo de contacto del agua en una superficie de plástico limpia y sin tratar o en una superficie de plástico similar limpia y tratada. Un valor de ángulo de contacto más alto indica una mejor formación de gotas con el agua sobre la superficie (hidrofobicidad) y, por lo tanto, una mejor repelencia y mejores condiciones para la eliminación del agua de la superficie bajo una fuerza externa tal como el viento o la gravedad.
- 10 Se utilizó un instrumento de ángulo de deslizamiento construido internamente para medir el ángulo de deslizamiento de una gota de agua sobre una superficie de plástico. El ángulo en el que la gota de agua comienza a deslizarse hacia abajo por la superficie de plástico (debido a la fuerza de gravedad) se registró como el ángulo de deslizamiento. Cuanto más bajo sea el valor del ángulo de deslizamiento, más fácil será que la gota de agua se desprenda de la superficie de plástico.
- 15 La formulación del ejemplo 2 se secó sobre un sustrato acrílico y un sustrato de policarbonato, ambos mejoraron drásticamente la repelencia al agua (véanse los datos siguientes).

Plástico de policarbonato				
Panel Nº	Ángulo de contacto promedio (grados)		Ángulo de deslizamiento promedio (grados)	
	No tratado	Tratado	No tratado	Tratado
1	82,2	102,9	40,4	20,2
2	83,1	104,7	39,4	19,4
3	83,8	103,3	40,6	20,2
4	81,7	103,1	39,0	17,6
Promedio	82,7	103,5	39,0	19,4
Delta	20,8		-20,5	
Ensayo en t	0,000014		0,000004	

Plástico acrílico				
Panel Nº	Ángulo de contacto promedio (grados)		Ángulo de deslizamiento promedio (grados)	
	No tratado	Tratado	No tratado	Tratado
1	79,0	102,8	36,8	21,8
2	81,2	102,6	37,6	20,6
3	79,5	102,3	38,4	22,2
4	81,3	102,9	36,2	21,4
Promedio	80,3	102,6	37,3	21,5
Delta	22,4		-15,8	
Ensayo en t	0,00002		0,00004	

Ejemplo 4

- 25 La formulación del ejemplo 1 se sella en un bote de aerosol metálico convencional con nitrógeno gaseoso como propulsor. La mezcla del bote se aplica por pulverización a los mismos sustratos que se utilizaron en el ejemplo 3, eliminándose el exceso de líquido de la superficie del sustrato. Los sustratos recubiertos con película resultantes se analizan, y funcionan de forma similar a los del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación para la formación de una película hidrófoba que comprende:
 - 5 una emulsión acuosa de cera catiónica en agua que tiene un contenido de aceite de hasta el 3% en peso con respecto a dicha emulsión, y que incluye del 5 al 40% en peso de cera catiónica con respecto a dicha emulsión, en la que dicha cera catiónica tiene tanto una región hidrófila como una región hidrófoba y dicha cera catiónica tiene una temperatura de fusión de entre 43,3 °C y 60 °C, y del 5 al 25% en peso (con respecto a la cera) de tensioactivo catiónico que tiene un índice HLB de entre 4,0 y 12,0;
 - 10 agua como sustancia soporte; y
un disolvente soporte miscible con agua.
- 15 2. La formulación de la reivindicación 1 en la que dicha cera es una cera de parafina.
3. La formulación de la reivindicación 1, en la que dicha cera se autoemulsiona en dicha agua.
- 20 4. La formulación de la reivindicación 1, en la que dicho disolvente soporte es isopropanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonoetiléter y combinaciones de los mismos.
5. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agua está presente en una cantidad de entre el 80 y el 98 por ciento del peso total.
- 25 6. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha emulsión y dicho disolvente orgánico carecen de compuestos orgánicos volátiles (COV).
- 30 7. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende además al menos un aditivo de entre un tinte, un biocida, un antiespumante, un fotoestabilizante, un inhibidor de la corrosión, un disolvente limpiador o un espesante.
8. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha cera tiene, así, una temperatura de fusión de entre 48,9 °C y 54,4 °C.
- 35 9. Un proceso para formar una película repelente al agua sobre un sustrato de plástico que comprende:
aplicar la formulación de la reivindicación 1 al sustrato de plástico; y eliminar el exceso de la formulación de la superficie para formar la película repelente al agua.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la aplicación es con una bomba de pulverización.
11. El proceso de la reivindicación 9, en el que la aplicación es con una esponja o una toalla.
- 45 12. El proceso de la reivindicación 9, en el que la aplicación es con un propelador contenido con la formulación en un bote de aerosol.