



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 109**

51 Int. Cl.:
B05D 5/08 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01273719 .3**
86 Fecha de presentación : **21.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1358018**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Recubrimiento de laca autolimpiante y métodos y agentes para producir el mismo.**

30 Prioridad: **10.02.2001 DE 101 06 213**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Ferro GmbH**
Gutleutstrasse 215
60327 Frankfurt, DE

72 Inventor/es: **Baumann, Martin;**
Fritsche, Klaus-Dieter;
Korbelarz, Dagmar;
Ludwig, Stephan y
Poth, Lutz

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 295 109 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

Recubrimiento de laca autolimpiante y métodos y agentes para producir el mismo.

5 La invención se refiere a recubrimientos de laca autolimpiantes sobre cualquier sustrato; los recubrimientos de laca muestran el Lotus-Effekt®. Los objetos adicionales de la invención se refieren a métodos y agentes para la producción de los recubrimientos de laca autolimpiantes.

10 Se conoce que para conseguir un buen efecto de autolimpieza de una superficie, la misma, además de una buena hidrofobicidad, también tiene que comprender una estructura de superficie microrrugosa. Ambas características se realizan en la naturaleza, a modo de ejemplo, en la hoja de loto; la superficie formada por un material hidrófobo comprende elevaciones piramidales, que están separadas entre sí un par de μm . Las gotas de agua solamente se ponen sobre tejas cerámicas o sobre vidrio se puede aplicar una superficie con efecto de autolimpieza, recubriendo el sustrato con una suspensión que contiene esferas de vidrio con un diámetro en el intervalo de 3 a 12 μm y una cera de fluorocarburo basada en un polímero de fluoroalquil-etoximetacrilato. Son desventajas de tales recubrimientos su baja resistencia a abrasión y efecto de autolimpieza medio.

15 Sin referencia al efecto loto, a partir del documento de Patente de Estados Unidos 3.354.022 se conocen superficies repelentes de agua, en las que la superficie comprende una estructura microrrugosa con elevaciones y cavidades y está formada por un material hidrófobo, particularmente un polímero que contiene flúor. De acuerdo con una realización, sobre tejas cerámicas o sobre vidrio se puede aplicar una superficie con efecto de autolimpieza, recubriendo el sustrato con una suspensión que contiene esferas de vidrio con un diámetro en el intervalo de 3 a 12 μm y una cera de fluorocarburo basada en un polímero de fluoroalquil-etoximetacrilato. Son desventajas de tales recubrimientos su baja resistencia a abrasión y efecto de autolimpieza medio.

20 La solicitud publicada de Patente EP 0 909 747 A1 describe un método para la generación de una característica de autolimpieza de superficies, particularmente de tejas. La superficie comprende elevaciones hidrófobas con una altura de 5 a 200 μm . La superficie de este tipo se produce por la aplicación de una dispersión de partículas de polvo de una material inerte en una solución de siloxano y solidificación posterior. Como en el método que se ha mencionado anteriormente, las partículas formadoras de estructura no se fijan de forma estable a abrasión sobre la superficie en sustrato.

25 La Patente de Estados Unidos 0 772 514 describe superficies autolimpiantes de objetos con una estructura superficial artificial de elevaciones y cavidades, donde la distancia entre las elevaciones se encuentra en el intervalo de 5 a 200 μm y la altura de las elevaciones en el intervalo de 5 a 100 μm y la estructura se compone de polímeros hidrófobos o materiales hidrofugados de forma permanente. Para configuración de las estructuras son adecuados métodos de decapado y de gofrado, adicionalmente métodos de recubrimiento como la adhesión de un polímero hidrófobo. Si se requiere, después de la formación de la estructura se realiza una hidrofugación, a modo de ejemplo, una denominada silanización. Las superficies autolimpiantes, es decir, que se pueden limpiar por agua con ligero movimiento, como recubrimientos de vehículos, no se deben exponer a cargas mecánicas demasiado fuertes, ya que de este modo se pierde la capacidad de autolimpieza.

30 El documento EP 0 933 388 A2 describe superficies estructuradas del mismo modo con características hidrófobas. La superficie comprende elevaciones con una altura media de 50 nm a 10 μm y una separación media entre 50 nm a 10 μm y una energía de superficie del material no estructurado de 10 a 20 nN/m. Para conseguir una energía de superficie particularmente baja y, por lo tanto, características hidrófobas y oleófobas, la superficie estructurada comprende polímeros que contienen flúor o se trató empleando alquilfluorosilanos. De este documento no se pueden extraer indicios de cómo usar también métodos de recubrimiento para la estructuración de la superficie, en vez del método de conformación descrito en este documento.

35 La solicitud DE 100 63 739.6 describe sustratos como vidrio, cerámica, plástico, metales y sustratos vidriados o esmaltados con una superficie autolimpiante. La superficie autolimpiante comprende partículas formadoras de estructura con un diámetro medio de menos de 100 nm, particularmente menos de 50 nm y al menos 5 nm, y un material formador de capa, donde se trata de un material inorgánico u orgánico. Las partículas formadoras de estructura se fijan mediante el material formador de capa sobre el sustrato. Una parte de las partículas primarias y/o aglomerados de las mismas sobresalen por sí mismas o revestidas de material formador de capas especialmente de la superficie de formando de este modo elevaciones y cavidades en la zona de nanoescala. La superficie estructurada comprende al menos parcialmente un recubrimiento hidrófobo. Para la producción de tales superficies autolimpiantes se aplica un agente que contiene partículas formadoras de estructura y un material formador de capa inorgánico u orgánico mediante métodos de recubrimiento conocidos, a modo de ejemplo, los de un lacado, sobre el sustrato. Después de la configuración de una capa unida y adherida de forma fija por un tratamiento térmico se realiza una hidrofugación, a modo de ejemplo, usando silanos que contienen flúor y/o siloxanos que contienen flúor. A pesar de que el método descrito en este documento también se puede aplicar en sustratos diferentes a los mencionados en este documento, no se mencionan recubrimientos de laca autolimpiantes que comprende una capa de laca base y una capa de cubrición con una estructura superficial artificial. De este documento tampoco se puede extraer ninguna indicación según la cual el agente que se tiene que usar para la producción de una superficie autolimpiante, además de las partículas formadoras de estructura y un vehículo inorgánico u orgánico, al mismo tiempo contiene un hidrofugante. En el método descrito en este documento, la configuración de la estructura de la superficie y la hidrofugación se realizan en etapas separadas.

ES 2 295 109 T3

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención indicar sustratos adicionales con una superficie autolimpiante. Un objetivo adicional se orienta a la preparación de un agente con el que se pueda realizar la configuración de una superficie estructurada y la hidrofugación al mismo tiempo.

- 5 Los objetivos que se han mencionado y otros que se deducen a partir de la siguiente descripción de la invención se resuelven por los recubrimientos de laca autolimpiantes de acuerdo con la invención, los agentes para la producción de los mismos y el método.

10 Se encontró un recubrimiento de laca autolimpiante que comprende una capa de laca base y una capa de cubrición con una estructura de superficie artificial formada a partir de partículas con elevaciones y cavidades, que se caracteriza porque las partículas presentan un diámetro de partículas medio de menos de 50 nm y al menos 5 nm y se unen al menos parcialmente mediante un sistema de vehículo en la capa de cubrición, la altura media y la separación media de las elevaciones comprenden menos de 50 nm y la superficie o la capa de cubrición es al menos parcialmente hidrófoba.

15 El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con la invención comprende una estructura superficial a nanoescala con carácter hidrófobo. Ya que las partículas primarias formadoras de estructura, que presentan un diámetro medio de < 50 nm a aproximadamente 5 nm, también pueden formar en cierta medida aglomerados, la estructura de la superficie, además de las elevaciones y cavidades que se han mencionado anteriormente, también puede mostrar una superestructura con mayores separaciones y alturas. Por lo general, las alturas y las separaciones medias de las elevaciones de la superestructura todavía se sitúan claramente por debajo de 1 μ m.

20 La capa de cubrición estructurada se puede haber hidrofugado por una capa de hidrofugación aplicada de forma separada, que solamente tiene que tener un grosor de pocas capas de átomos, de acuerdo con una realización preferida de la invención, sin embargo, el agente de hidrofugación es componente de la capa de cubrición que comprende las partículas formadoras de estructura y un sistema de vehículo solidificado.

30 Los recubrimientos de laca autolimpiantes de acuerdo con la invención presentan un efecto de autolimpieza extraordinariamente bueno, que se refleja también en un ángulo de caída muy pequeño de < 3°C y preferiblemente < 1°C. Ya que la Patente de Estados Unidos 0 772 514 describe que la separación entre las elevaciones de una estructura de superficie autolimpiante se debe situar en el intervalo de 5 a 200 μ m y en la solicitud de Patente EP 0 933 388 se indica una altura media y una separación media de las elevaciones de una superficie estructurada de 50 nm a 10 μ m, no se podría prever que un recubrimiento de laca con una capa de cubrición con una estructura de superficie considerablemente más fina y un carácter hidrófobo comprende características autolimpiantes muy buenas. Debido al diámetro medio de las partículas formadoras de estructura y de la estructura de superficie de acuerdo con la invención 35 producida por las mismas, los recubrimientos de laca de acuerdo con la invención también son considerablemente más resistentes a la abrasión que superficies autolimpiantes cuyas partículas formadoras de estructura con un diámetro medio considerablemente mayor, a modo de ejemplo, > 1 μ m, están contenidas unidas en una capa de vehículo.

40 Las partículas formadoras de estructura pueden ser agentes orgánicos o inorgánicos. A modo de ejemplo, en los agentes inorgánicos se tienen que mencionar: óxidos de metales, óxidos mixtos, silicatos, sulfatos, fosfatos, boratos, sulfuros, oxosulfuros, seleniuros y sulfoseleniuros metálicos, nitruros y oxinitruros metálicos y polvo de metal. En las partículas formadoras de estructura orgánicas se tienen que mencionar, a modo de ejemplo, hollín y partículas poliméricas orgánicas a nanoescala, entre ellos, polímeros que contienen flúor. Las partículas formadoras de estructura con el diámetro de partículas de acuerdo con las reivindicaciones, particularmente de aproximadamente 5 nm a menos 45 de 50 nm, están disponibles en el mercado. Por lo demás se pueden obtener por métodos de precipitación conocidos o por métodos pirógenos, en los que sustancias de partida gaseosas se convierten en sustancias en forma de polvo. Las partículas formadoras de estructura son particularmente preferiblemente óxidos metálicos naturales, precipitados o producidos de forma pirógena de la serie dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de circonio (ZrO_2) y dióxido de estaño (SnO_2). Estos óxidos son particularmente preferiblemente 50 óxidos producidos de forma pirógena y entre ellos particularmente dióxido de silicio. Los dióxidos de silicio pirógenos están disponibles en el mercado con un tamaño de partículas primarias medio en el intervalo de aproximadamente 5 a 40 nm.

55 La capa de cubrición de capas de laca autolimpiantes de acuerdo con la invención contiene, además de las partículas formadoras de estructura, un sistema de vehículo solidificado, particularmente un sistema de vehículo orgánico. Las partículas primarias formadoras de estructura y los aglomerados de las mismas se fijan de tal modo en el sistema de vehículo que se configura la estructura de la superficie. El sistema de vehículo puede ser un sistema de uno o varios componentes, y adicionalmente un hidrofugante contenido en la capa de cubrición puede ser componente del sistema de vehículo. Esto último es el caso cuando el sistema de vehículo y el hidrofugante contienen grupos reactivos que 60 reaccionan entre sí durante la solidificación.

De acuerdo con una realización del recubrimiento de laca de acuerdo con la invención, el sistema de vehículo de la capa de laca base se corresponde esencialmente al de la capa de cubrición. Como se ha mostrado, sin embargo, en esta última se puede haber introducido adicionalmente un hidrofugante reactivo. De acuerdo con una realización 65 alternativa, los sistemas de vehículo de la capa de laca base y de la capa de cubrición son químicamente diferentes, independientemente de un hidrofugante reactivo introducido en un caso dado. Mientras que los sistemas de vehículo en la capa de laca base y en la capa de cubrición sean esencialmente iguales, se considera como capa de cubrición la parte del recubrimiento total en la que se encuentran las partículas formadoras de estructura de acuerdo con la invención.

ES 2 295 109 T3

La proporción en peso del sistema de vehículo con respecto a las partículas formadoras de estructura unidas en el mismo puede situarse en intervalos amplios; la proporción se determina por la forma de aplicación del agente para la producción de la capa de cubrición. Habitualmente, la proporción en peso se sitúa en el intervalo de entre 1 a 50 y 10 a 1, preferiblemente, sin embargo, en el intervalo entre 1 a 5 y 5 a 1. Es esencial que las partículas formadoras de estructura estén presentes en cantidad suficiente, de forma que durante la aplicación y la solidificación de la capa de cubrición no se hundan completamente en la misma, sino que configuren la estructura de la superficie a nanoescala requerida de acuerdo con la invención.

La capa de cubrición estructurada del recubrimiento de laca de acuerdo con la invención puede comprender una capa de hidrofugación aplicada después de la formación de la estructura, sin embargo, preferiblemente, los hidrofugantes se distribuyen de forma uniforme en el interior de la capa de cubrición y están presentes en una concentración tal que se produce como resultado una hidrofugación suficiente de la superficie. Preferiblemente están presentes tales agentes de hidrofugación que han establecido una unión química con componentes del vehículo de la capa de cubrición y/o con grupos reactivos de las partículas formadoras de estructura. Adicionalmente o alternativamente, un hidrofugante en un principio monomérico u oligomérico puede configurar por sí mismo durante la solidificación de la capa de cubrición un sistema de vehículo polimérico y fijar las partículas formadoras de estructura sobre la capa de laca base.

La capa de laca base y la capa de cubrición pueden comprender sistemas de vehículo químicamente diferentes. Para la capa de cubrición base se consideran esencialmente todos los sistemas de laca conocidos. Pueden ser vehículos orgánicos en un sistema de disolvente orgánico, orgánico-acuoso o puramente acuoso. También se pueden emplear sistemas de laca que solidifican con radiación y sistemas de laca en polvo. Son ejemplos de vehículos adecuados, vehículos basados en celulosa, clorocaucho, compuestos polivinílicos, resinas acrílicas y metacrílicas, resinas alquídicas y otras resinas de poliéster, resinas de polimetano, resinas epoxi, resinas de melamina, urea y fenólicas y resinas de hidrocarburo.

De acuerdo con una realización preferida, la capa de laca base se basa en un sistema de vehículo sin disolvente o pobre en disolvente, a modo de ejemplo, como los que se usan en lacas en polvo y en lacas que solidifican por radiación. Los vehículos para lacas en polvo son particularmente sistemas epoxi, poliéster, sistemas poliéster-triglicidilisocianurato, otros sistemas de resinas epoxi, sistemas de poliéster-poliuretano y, en menor medida, también resinas termoplásticas, como las basadas en polietileno, poliamida, PVC, copolímero de etileno-alcohol vinílico y poliésteres termoplásticos. En los sistemas de resina que solidifican por radiación, que se basan esencialmente en una combinación de un prepolímero, un monómero y un fotoiniciador, se tienen que mencionar a modo de ejemplo resinas epoxi acriladas, uretanos acrilados y acrilatos de poliéster; los monómeros son particularmente compuestos acrílicos multifuncionales, como ésteres acrílicos de alcoholes multifuncionales.

El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con la invención que se puede usar contiene el o los vehículos contenidos en la capa de laca base y la capa de cubrición en estado solidificado. Habitualmente, en el grosor de capa de la capa de cubrición es esencialmente más delgado que el grosor de capa de la capa de laca base. De forma adecuada, el grosor de la capa de la capa de cubrición se sitúa en el intervalo entre 1 y 10 veces el diámetro de partícula medio de las partículas formadoras de estructura.

Un objeto adicional de la invención se refiere a agentes para la producción de la capa de cubrición de un recubrimiento de laca autolimpiante preferido, este recubrimiento de laca preferido contiene un hidrofugante con distribución uniforme en el interior de la capa de cubrición. El agente presenta por norma una consistencia de líquido a viscosa y contiene como componentes principales un medio líquido, al menos un hidrofugante suspendido o emulsionado en el mismo, sin embargo, preferiblemente disuelto, y partículas formadoras de estructura suspendidas de forma uniforme en el mismo con un tamaño de partículas medio de menos de 50 nm a aproximadamente 5 nm, en un caso dado, también hasta 1 nm. El propio hidrofugante puede representar el medio líquido o ser un componente del mismo, sin embargo, preferiblemente el hidrofugante se disuelve o se emulsiona/suspende en un sistema de disolvente orgánico u orgánico-acuoso o en agua.

Las partículas formadoras de estructura contenidas en el agente son las que ya se han descrito anteriormente. Preferiblemente se trata de uno o varios óxidos de metal de la serie SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y SnO_2 .

El agente contiene en una realización preferida partículas formadoras de estructura e hidrofugantes en una proporción en peso en el intervalo entre 1 a 5 y 5 a 1. La concentración y la proporción en peso de estos componentes en el agente de acuerdo con la invención se orientan de manera decisiva de acuerdo con los efectos deseados y la idoneidad del hidrofugante de posibilitar con distribución uniforme en el interior de la capa de cubrición una buena hidrofugación de la superficie. Los agentes preferidos contienen partículas formadoras de estructura, particularmente óxidos, en una cantidad del 0,1 al 5% en peso e hidrofugantes en una cantidad del 0,1 al 5% en peso.

De forma adecuada, el agente contiene uno o varios disolventes orgánicos que son capaces de disolver el o los hidrofugantes y el o los vehículos en un caso dado presentes o precursores de los mismos. Son disolventes adecuados, a modo de ejemplo, alcoholes monofuncionales con de 1 a 4 átomos de C, mono-, di- y trialkilenglicol-monoalquiléter, donde el grupo alquileo comprende al mayoría de las veces 2 ó 3 átomos de C y el grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C.

Siempre que el agente de acuerdo con la invención carezca de vehículo, para obtener una capa de cubrición resistente a rayado y que se adhiere firmemente sobre la capa de laca base, se tiene que seleccionar el sistema de disolvente del agente de tal forma que el mismo contenga un disolvente que sea capaz de disolver el sistema de vehículo de la capa de laca base de forma que las partículas formadoras de estructura se fijen en las zonas cercanas a la superficie de la capa de laca base y puedan formar la estructura requerida. La selección del disolvente se orienta en este caso de acuerdo con la naturaleza química del sistema del vehículo y también por hasta qué punto el sistema de laca base ha solidificado parcialmente o completamente por la evaporación de disolventes y/o por gelificación. Preferiblemente se aplican agentes sin vehículo formador de capa de cubrición sobre una capa de laca base, que todavía no se ha secado, gelificado o solidificado completamente.

Un agente de acuerdo con la invención preferido para la producción de la capa de cubrición contiene, además de las partículas formadoras de estructura, el hidrofugante y habitualmente uno o varios disolventes, adicionalmente uno o varios vehículos de laca o precursores de los mismos. Los precursores son compuestos polimerizables y/o policondensables y/o que se pueden someter a una poliadición. Siempre que el vehículo de laca esté presente en forma de uno o varios precursores, los precursores son habitualmente una combinación de un compuesto oligomérico o polimérico y un segundo componente, en un caso dado monomérico, que reacciona durante el proceso de solidificación con el compuesto oligomérico o polimérico y forma el vehículo solidificado. Tales combinaciones de precursores de un vehículo de laca pueden estar presentes, a modo de ejemplo, en sistemas de laca que solidifican por radiación y en sistemas de laca en polvo de dos componentes. Un agente que contiene vehículo y/o precursores para la producción de la capa de cubrición puede contener uno o varios de los sistemas de resinas mencionados en la descripción del recubrimiento de laca autolimpiante. El especialista usará tales vehículos que garanticen por un lado una buena fijación de las partículas formadoras de estructura, y que posibiliten por otro lado una buena adherencia con respecto a la capa de laca base. La cantidad de utilización de vehículo de laca o precursores en el agente formador de capa de cubrición puede variar en intervalos amplios. De forma adecuada, el agente contiene uno o varios vehículos de laca o precursores de los mismos y partículas formadoras de estructura en una proporción en peso en el intervalo entre 1 a 50 y 10 a 1, particularmente entre 1 a 5 y 5 a 1.

Los hidrofugantes contenidos en los agentes de acuerdo con la invención pueden ser hidrofugantes conocidos, particularmente hidrofugantes que contienen flúor. Son hidrofugantes preferidos alquilsilanos y particularmente fluoralquilsilanos y alquilsiloxanos y particularmente fluoralquilsiloxanos oligoméricos, que contienen respectivamente uno o varios grupos reactivos, por lo que se pueden formar uniones químicas con respecto a las partículas formadoras de estructura y/o componentes del sistema de vehículo de la capa de cubrición. Preferiblemente, los silanos o los siloxanos contienen como grupos reactivos uno o varios grupos alcoxi, como grupos etoxi o grupos aciloxi, como grupos acetoxi. Tales grupos funcionales permiten la formación de una unión química con, a modo de ejemplo, grupos silanol de partículas de dióxido de silicio formadores de estructura, sin embargo, también una unión con grupos funcionales de resinas epoxi o de poliéster. Al mismo tiempo, el hidrofugante se puede policondensar él mismo mediante estos grupos reactivos. Son sustancias de silanización que se tienen que usar de forma particularmente preferida tridecafluorooctiltrietosilano y oligómeros de los mismos. Tales productos están disueltos en el medio fluido del agente de acuerdo con la invención o representan por sí mismos un componente del mismo.

Un objeto adicional de la invención es un método para la producción del recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con la invención. El método comprende las siguientes etapas:

1. Recubrimiento de un sustrato con un agente de recubrimiento que forma la capa de laca base coloreada o no coloreada, pigmentada o no pigmentada, mediante un método conocido ajustado al agente de recubrimiento;
2. Aplicación de un agente que forma una capa de cubrición de fluido a pastoso sobre una capa de laca base solidificada, parcialmente solidificada, gelificada o no gelificada mediante un método de recubrimiento habitual ajustado al estado de solidificación de la capa de laca base, donde el agente comprende la composición que se ha descrito anteriormente;
3. Solidificación de la capa de cubrición y, si se requiere, de la capa de laca base.

En el caso del uso de un agente de recubrimiento en forma de polvo los métodos de recubrimiento habituales para la producción de la capa de laca base es un método de recubrimiento en polvo, a modo de ejemplo, recubrimiento electrostático, recubrimiento por fluidización o aplicación en seco mediante una racleta o similares. Al usar una laca de líquida a pastosa para la producción de la capa de laca base se pueden usar métodos de recubrimiento como pintado, inmersión y pulverización. Ya que el agente formador de la capa de cubrición es generalmente un agente de líquido a pastoso, se consideran, cuando la capa de laca base todavía no ha solidificado al aplicar la capa de cubrición, para el recubrimiento particularmente métodos de pulverización e inmersión. Si la capa de laca base ya ha solidificado, también se pueden usar otros métodos de lacado conocidos, como métodos de pintado o métodos de impresión conocidos.

De forma adecuada, la capa de laca base se trata antes de la aplicación de la capa de cubrición de tal forma que se forma una capa considerablemente cerrada y, si en el material de recubrimiento se contenían disolventes, una parte de los componentes volátiles se ha evaporado. Al usar un agente de recubrimiento en forma de polvo, después del propio proceso de recubrimiento se produce de acuerdo con esto un tratamiento térmico, en el que las partículas en polvo se agrupan y el vehículo gelifica al menos parcialmente. Si el agente formador de la capa de cubrición no contiene

vehículo propio, sino que la fijación de las partículas formadoras de estructura se realiza en la zona superior de la capa de laca base, es adecuado aplicar este agente antes de la solidificación o en tal estado de solidificación/gelificación del sistema de vehículo de la capa de laca base que permita que un disolvente contenido en el agente disuelva lo suficientemente el vehículo de la capa de laca base, de forma que este vehículo también se convierta en vehículo de la capa de cubrición.

De acuerdo con una realización particularmente preferida se aplica un agente formador de la capa de cubrición que contiene los siguientes componentes principales: del 0,1 al 5% en peso de partículas formadoras de estructura, particularmente partículas con un diámetro de partículas medio de menos de 50 nm y al menos aproximadamente 5 nm; del 0,1 al 5% en peso de hidrofugantes, particularmente de la serie de alcoxisilanos y alcoxisiloxanos que contienen flúor; del 80 al 99,7% en peso de medio líquido basado en agua y/o uno o varios disolventes orgánicos, particularmente disolvente alcohólico. Si se requiere, pueden estar presentes adicionalmente en menor medida agentes auxiliares de procesamiento habituales, como agentes auxiliares de suspensión y agentes auxiliares de nivelación, en baja concentración habitual.

La solidificación de la capa de cubrición y, si la capa de laca base todavía no ha solidificado, y también de la capa de laca base se realizan preferiblemente por un tratamiento térmico. De forma adecuada, el mismo se realiza a al menos 100°C, particularmente entre 150 y 280°C. Durante la solidificación también se produce la transformación química de grupos reactivos del hidrofugante con grupos reactivos del vehículo y/o de las partículas formadoras de estructura.

Las ventajas de la invención consisten en que los recubrimientos de laca químicamente diversos se pueden convertir en un buen recubrimiento de laca autolimpiante. Los recubrimientos presentan una elevada resistencia al rayado y, por lo tanto, también se pueden usar en tales ámbitos en los que no se pueden excluir completamente esfuerzos mecánicos. Los agentes de acuerdo con la invención se pueden producir de forma sencilla y aplicar como cualquier otra laca líquida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

Una chapa de aluminio (de 9 x 6 cm, grosor 4 mm) se recubrió con una laca en polvo basada en una resina de poliesterepoxi en la aplicación en seco mediante un carro. El grosor de la capa seca comprendía 300 µm. La capa de resina base gelificó o solidificó (atemperado) en las condiciones indicadas en la tabla (°C/duración).

La composición (indicaciones en g) del agente formador de la capa de cubrición se deduce a partir de la tabla. Como partículas formadoras de estructura se usó dióxido de silicio pirógeno (Aerosil® de la empresa Sivent), como hidrofugante una solución alcohólica de tridecafluorooctiltrietoxisilano (Sylan® F8262 o F8263 de la empresa Sivent). Los componentes se convirtieron en una pasta mediante una laminadora de tres rodillos. La aplicación del agente se realizó de acuerdo con la indicación en la tabla. La cantidad de aplicación comprendió respectivamente aproximadamente 0,25 g/placa. El secado y la solidificación se realizaron durante 20 minutos a 200°C.

Los recubrimientos de laca se mostraron resistentes al rayado y mostraron un buen efecto autolimpiante, con un ángulo de caída inferior a 3°, particularmente inferior a 1°.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6	7
Atemperado							
°C	140	140	140	140	140	140	140
min	12	16	10	10	12	10	10
Agente							
Aerosil 200 ¹⁾	0,25	2	2	1	1	1	
Aerosil 380 ²⁾							1
Sylan F8262 ³⁾	6						
Sylan F8263 ⁴⁾		48	48	40	40	45	45
Etanol				10	10		
PGMME ⁵⁾	0,4	3,2	3,2				
Medio ⁶⁾				10	10	5	5
Aplicación	Serigrafía	Pincel	Pistola pulverizadora	Pistola pulverizadora	Pistola pulverizadora	Pistola pulverizadora	Pistola pulverizadora
Ángulo de caída	3°	<3°	2°	<2°	<2°	<1°	<1°

5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	
50	
55	
60	
65	
	1) o 2): Partículas primarias d=12 nm o 7 nm 3) o 4): Solución al 1% del silano en alcoholes 5) PGMME: Propilenglicolmonometiléter 6) Medio de la empresa dmc² Degussa Metals Catalysts Cerdec AG contiene hidroxipropilcelulosa (aproximadamente al 10%) como vehículo en una mezcla de disolvente alcohólico

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento de laca autolimpiante que comprende una capa de laca base y una capa de cubrición con una estructura de superficie artificial formada a partir de partículas con elevaciones y cavidades, **caracterizado** porque las partículas presentan un diámetro de partículas medio de menos de 50 nm y al menos 5 nm, y están unidas al menos parcialmente por un sistema de vehículo en la capa de cubrición, la altura media y la separación media de las elevaciones comprenden menos de 50 nm y la superficie o la capa de cubrición es al menos parcialmente hidrófoba.
2. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas formadoras de estructuras se seleccionan de la serie de óxidos metálicos, óxidos mixtos, silicatos, sulfatos, fosfatos, boratos, hollines, polvo de metal, sulfuros, seleniuros, sulfoseleniuros y oxosulfuros metálicos, nitruros y oxinitruros metálicos y pigmentos orgánicos.
3. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque las partículas formadoras de estructura son óxidos metálicos de la serie SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y SnO_2 , particularmente sus óxidos producidos de forma pirógena.
4. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la capa de cubrición contiene el sistema de vehículo y las partículas formadoras de estructura en una proporción en peso en el intervalo entre 1 a 50 y 10 a 1, particularmente en el intervalo entre 1 a 5 y 5 a 1.
5. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la capa de cubrición y la capa de laca base contienen el mismo sistema de vehículo.
6. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque sobre al menos una parte de la superficie y/o en el interior de la capa de cubrición se une un hidrofugante, particularmente un hidrofugante que contiene flúor, químicamente con componentes del sistema de vehículo de la capa de cubrición y/o con grupos reactivos de las partículas formadoras de estructura y/o se fija en forma de un polímero formado *in situ*.
7. El recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la capa de laca base y/o la capa de cubrición como sistema de vehículo contiene uno de los mismos basado en una resina de la serie de las resinas epoxi, resinas de poliéster, resinas de polimetano, resinas basadas en celulosa y resinas vinílicas.
8. Un agente para la producción de una capa de cubrición de un recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por un medio líquido, al menos un hidrofugante disuelto en el mismo y partículas formadoras de estructura suspendidas de forma uniforme en el mismo con un diámetro de partículas medio de menos de 50 nm a 5 nm.
9. El agente de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque el medio líquido contiene uno o varios vehículos de laca o precursores de vehículo polimerizables y/o policondensables y/o que se puede someter a una poliadición.
10. El agente de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque contiene como partículas formadoras de estructura uno o varios óxidos metálicos de la serie SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y SnO_2 .
11. El agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado** porque contiene vehículos de laca o precursores de los mismos y partículas formadoras de estructura en una proporción en peso en el intervalo entre 1 a 50 y 1 a 10, particularmente entre 1 a 5 y 5 a 1.
12. El agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado** porque contiene un hidrofugante reactivo que contiene flúor, particularmente un fluoralkilalcóxisilano o fluoralkilalcóxisiloxano.
13. El agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado** porque contiene partículas formadoras de estructura e hidrofugantes en una proporción en peso en el intervalo entre 1 a 5 y 5 a 1.
14. El agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado** porque contiene uno o varios disolventes orgánicos, particularmente alcoholes y eteralcoholes.
15. Un método para la producción de un recubrimiento de laca autolimpiante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende el recubrimiento de un sustrato con un agente de recubrimiento formador de la capa de laca base mediante un método conocido ajustado al agente de recubrimiento y aplicación de un agente formador de la capa de cubrición de fluido a pastoso sobre una capa de laca base solidificada, gelificada, parcialmente solidificada o no solidificada mediante un método habitual ajustado al estado de solidificación de la capa de laca base para el recubrimiento, solidificación de la capa de cubrición y, si se requiere, de la capa de laca base, **caracterizado** porque se usa un agente formador de la capa de cubrición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 14.

ES 2 295 109 T3

16. El método de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado** porque se aplica el agente formador de la capa de cubrición sobre una capa de laca base al menos parcialmente gelificada y/o parcialmente solidificada al menos parcialmente secada por la evaporación al menos parcial de los disolventes contenidos en el agente de recubrimiento que forma la capa de laca base.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, **caracterizado** porque se aplica un agente formador de la capa de cubrición, que contiene:

del 0,1 al 5% en peso	partículas formadoras de estructura, particularmente óxidos, con un diámetro de partículas medio de menos de 50 nm y al menos aproximadamente 5 nm;
-----------------------	---

del 0,1 al 10% en peso	vehículos formadores de capa o precursores de los mismos;
------------------------	---

del 0,1 al 5% en peso	hidrofugantes, particularmente de la serie de los alcoxisilanos y alcoxisiloxanos que contienen flúor;
-----------------------	--

del 80 al 99,7% en peso	agua y/o uno o varios disolventes orgánicos, particularmente alcohol y eteralcoholes.
-------------------------	---

18. El método de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, **caracterizado** porque se aplica un agente formador de la capa de cubrición, que contiene partículas formadoras de estructura, hidrofugantes y uno o varios disolventes orgánicos, sin embargo, ningún vehículo, en el que al menos un disolvente disuelve superficialmente la capa de laca base, de forma que la capa de cubrición contiene vehículos de la capa de laca base.

19. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18, **caracterizado** porque después de la aplicación de un agente formador de la capa de cubrición, el recubrimiento solidifica por tratamiento térmico a al menos 100°C, particularmente entre 150 y 250°C.