

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 488**

51 Int. Cl.:

C09D 183/10 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014** **E 14001325 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2789662**

54 Título: **Formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante radiación solar y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

11.04.2013 EP 13001868

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

15.02.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITÀ DEL SALENTO (100.0%)
Piazza Tancredi 7
73100 Lecce, IT**

72 Inventor/es:

**ESPOSITO CORCIONE, CAROLA;
FRIGIONE, MARIAENRICA y
STRIANI, RAFFAELLA**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 601 488 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 híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante radiación solar y procedimiento para su producción.

- 5 La presente invención versa acerca de una formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante radiación solar, y de un procedimiento para su producción. La formulación híbrida orgánica-inorgánica de la invención puede ser utilizada como un revestimiento hidrófobo sobre sustratos de distinta naturaleza.

10 En el campo de los materiales utilizados actualmente como revestimientos hidrófobos, son de uso común productos poliméricos sintéticos que tienen un peso molecular elevado, para ser aplicados en forma de solución o emulsión (a base de disolventes orgánicos o agua), o, si no, tales polímeros que muestren viscosidades suficientemente bajas (monómeros y oligómeros) asentados en forma de películas superficiales o que han de incorporarse en la estructura no enlazada. Los materiales poliméricos más utilizados están basados en silanos, siloxanos, resinas acrílicas y compuestos fluorados. Las resinas acrílicas y metacrílicas se encuentran entre los polímeros utilizados de forma más generalizada en el campo de revestimiento de soportes de distinta naturaleza gracias a su transparencia, permeabilidad específica a la humedad atmosférica, buena hidrofobicidad. Sin embargo, en los últimos años su uso se ha limitado al tratamiento de artículos fabricados que no están expuestos al exterior, dado que estos productos han demostrado una estabilidad química-física deficiente con respecto a procesos de envejecimiento y a la luz que provoca su amarilleamiento.

20 Una tendencia más reciente es optar por copolímeros a base de resinas de silicona, que parece que ofrecen una buena combinación de propiedades mecánicas y de hidrofobicidad. En comparación con las resinas acrílicas, las resinas de silicona garantizan buenos rendimientos mejorados debido a la presencia del enlace de Si-O que es mucho más fuerte y estable que un enlace de C-H y de C-C. Por lo tanto, tales resinas muestran una buena estabilidad térmica y una buena resistencia química, una buena permeabilidad a la humedad atmosférica, excelente hidrofobicidad y viscosidades reducidas. Las elevadas capacidades hidrófobas de compuestos de silano son el resultado de su estructura molecular. Entre los productos de silano con una mayor capacidad de hidrofobicidad se encuentra la familia de siloxanos (tal como el polidimetilsiloxano, PDMS). Los polímeros de siloxano responden bien a la fotodegradación, pero no muestran una resistencia suficiente a las sustancias contaminantes ácidas, en particular al anhídrido sulfúrico (SO₃).

30 Los polímeros fluorados muestran buena estabilidad química hacia agentes químicos y físicos y radiaciones UV y son sumamente hidrófobos. Sin embargo, el inconveniente principal relacionado con su uso es su solubilidad exclusiva en disolventes clorofluorados, que son muy tóxicos tanto para el medioambiente como para la salud del operario. Con independencia de su composición, se aplican los revestimientos presentes, actualmente, en el mercado en forma de disoluciones en las que se disuelve el producto, ya en forma de polímero, en disolventes orgánicos, que son a menudo bastante tóxicos. Recientemente, se han utilizado disoluciones poliméricas a base de agua por razones medioambientales y de seguridad, pero la gran desventaja de estos sistemas es realmente el uso de agua como disolvente portador, que puede ser un límite durante la formación de la película polimérica. De hecho, si se producen condiciones medioambientales adversas durante el procedimiento de coalescencia de las partículas dispersadas, la evaporación del agua tiene lugar a tasas elevadas (ambiente seco) y se obtiene una película deficientemente homogénea, dado que las partículas no tienen tiempo para crear una estructura continua. Por consiguiente, la película formada no puede llevar a cabo, de forma eficaz, su función, dado que no evita completamente la penetración de agua y de agentes contaminantes externos. Además, debido a las tasas demasiado bajas de evaporación de agua (ambiente húmedo) puede producirse la retención de gotitas de agua en la película polimérica con un posible efecto plastificante.

45 En los últimos cincuenta años, se ha propuesto una nueva clase de materiales que han encontrado un uso generalizado en diversos sectores: materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (O-I). El estudio de los híbridos O-I ha sido particularmente activo y tema de gran interés dado que, a diferencia de los materiales compuestos o microcompuestos obtenidos introduciendo dominios inorgánicos (partículas o fibras micrométricas) en la misma cadena polimérica, las fases orgánica e inorgánica se interconectan a escala nanométrica en los sistemas híbridos O-I. Esta característica peculiar tiene como resultado un producto final de alto rendimiento, dado que no se añaden simplemente entre sí las propiedades de ambas fases, sino que tienden a actuar de forma sinérgica. La escala nanométrica de los dominios orgánico e inorgánico hace que tales sistemas sean transparentes a la luz, dado que sus dimensiones son inferiores a la longitud de onda de la luz visible (400-700 nm). Por lo tanto, la gran ventaja ofrecida por los híbridos reside en la posibilidad de desarrollar materiales que pueden incorporar en un producto una serie de propiedades, tales como transparencia, hidrofobicidad, resistencias mecánica y a la corrosión, radiación UV, adhesión y resistencia a arañazos.

55 En el mercado existen actualmente híbridos O-I utilizados como revestimientos, con características ignífugas, antiabrasivas, antiarañazos, hidrófobas y oleófobas. Tales materiales forman, por ejemplo, el objeto de la publicación de M. Messori, Materiali polimerici ibridi e nanostrutturati, Atti del XXVIII Convegno-Scuola AIM, Gargnano, 2007. Existen muchas publicaciones sobre la polimerización de materiales nanoestructurados de revestimiento mediante radiación UV (fotopolimerización). Se obtienen tales materiales mediante la inclusión de nanomateriales laminares

de carga en matrices poliméricas fotopolimerizables. Por ejemplo, la publicación de X. Xiao, C. Hao (Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behaviour, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 359, nº 1-3, 2010, pp. 82-87) describe materiales nanoestructurados de revestimiento a base de resinas epoxídicas que contienen silicatos laminares organofílicos, demostrando que el componente organofílico, tras la fotopolimerización, contribuye al aumento de la resistencia a impactos y de la resistencia a la rotura, al igual que a la reducción de la absorción de agua.

También se conoce la preparación de sistemas nanoestructurados obtenidos dispersando un silicato laminar en una matriz acrílica hiperramificada [S. Benfarhi, C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, *Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslink polymerization*, *European Polymer Journal* 40, (2004)]. El sistema, sometido a fotopolimerización, mostró un aumento en la dureza superficial y una elevada resistencia a arañazos.

La solicitud US 2013/0005881 describe, por otra parte, una dispersión que contiene materiales nanocompuestos híbridos orgánicos-inorgánicos formados mediante nanopartículas de sílice inorgánica enlazadas con polímeros orgánicos mediante enlaces covalentes. La dispersión tiene un contenido elevado de sólidos (superior al 30% en peso) y un contenido elevado de sílice (superior al 35% en peso). Ejemplos de las nanopartículas de sílice inorgánica son metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, viniltri(m)etoxisilano, alquiltrimetoxisilano, viniltriisopropenoxisilano, buteniltriethoxisilano. El polímero orgánico puede incluir alquilacrilatos, alquilalquilacrilatos, acrilonitrilo, estireno, etc. El procedimiento para la preparación de la dispersión comprende las siguientes etapas: hidrolizar los monómeros de silano en condiciones ácidas; tratar la superficie de las nanopartículas de sílice inorgánica con monómeros de silano; estabilizar las nanopartículas de sílice inorgánica tratadas de esta forma con un estabilizador de aminas; hacer reaccionar los monómeros orgánicos con las nanopartículas de sílice inorgánica obtenidas anteriormente.

La solicitud coreana KR 20040104155 describe una composición híbrida orgánica-inorgánica de revestimiento reticulable mediante radiación UV. La composición comprende un producto de reacción de sol de sílice (obtenido mediante la condensación de un alcoxisilano de tipo melanina con alcoxisilano acrílico en presencia de un disolvente orgánico en condiciones ácidas), un monómero acrílico multifuncional y un fotoiniciador. La composición de revestimiento comprende, preferentemente, un 40-80% en peso de producto de sol de sílice, un 10-50% en peso de monómero acrílico multifuncional y un 1-10% en peso de fotoiniciador, en función del peso total de la composición.

La solicitud china CN101338086 describe un revestimiento híbrido orgánico-inorgánico reticulado mediante luz y calor. El revestimiento comprende los siguientes componentes: un 7,4-18,5% de resina amínica de gel de sílice, un 2,6-6,5% de resina epoxídica E-44, un 15-30% de acrilato de epoxi, un 5-15% de éster de poliuretano acrílico, un 35-45% de diluyente activo, un 2-5% de agente de endurecimiento, un 4-6% de fotoiniciador y un 0,5-1% de adyuvante. La resina amínica de gel de sílice se prepara con un procedimiento sol-gel y, subsiguientemente, se mezclan y agitan mecánicamente los componentes. Se aplica el revestimiento preparado así sobre la superficie metálica mediante pulverización, pintado con brocha, pintado con rodillo, etc. La superficie revestida es irradiada con rayos UV y, subsiguientemente, calentada y reticulada hasta formar una película, que resulta ser resistente contra ácidos, sustancias alcalinas, sales, agua, la corrosión, tiene una dureza elevada, una buena flexibilidad y una fuerte adhesión sobre sustratos metálicos.

La solicitud china CN102649835 versa acerca de una emulsión híbrida orgánica-inorgánica de éster acrílico caracterizada por un contenido elevado de silicio y un procedimiento para la preparación de la misma. El procedimiento comprende la modificación del sol de sílice mediante un agente aglutinante de silano; enlazar del sol de sílice modificado con monómeros que tienen capacidades hidrófilas y que contienen grupos hidroxilo; polimerizarlo *in situ* con monómeros de éster acrílico. La emulsión también tiene una estabilidad elevada de almacenamiento a temperatura reducida, mientras que el revestimiento obtenido tras su aplicación sobre un sustrato es liso y muestra un grado elevado de transparencia, dureza (5H), fuerza de adhesión y resistencia contra variaciones climáticas y el agua.

Los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos nanoestructurados, también bien conocidos como cerámeros, compuestos por una matriz polimérica continua en la que se dispersan dominios inorgánicos (SiO_2 , TiO_2 , etc.). Se describen tales sistemas, por ejemplo, en las siguientes publicaciones: M. Sangemano, G. Malucelli, A. Priola, E. Amerio, E. Zini, E. Fabbri, *Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual curing process and characterisation*, *Polymer* 46/9 (2005); M. Sangemano, E. Amerio, G. Malucelli, A. Priola, B. Volt, *Preparation and characterisation of hybrid nanocomposite coating by photopolymerisation and sol-gel process*, *Polymer* 46 (2005) y M. Sangemano, E. Amerio, G. Malucelli, A. Priola, G. Rizza, *Preparation and characterisation of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process*, *Macromolecular materials and Engineering* 291 (2006).

La publicación de Carola Esposito Corcione et al. ("Factors influencing photo curing kinetics of novel UV-cured siloxane-modified acrylic coatings: Oxygen inhibition and composition", *Thermochimica Acta*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, vol. 534, páginas 21-27, 27 de enero de 2012), describe un sistema acrílico modificado con siloxano y que contiene (3-mercaptopropil)triethoxisilano (MPTS), vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) (VTPDMS), trimetilacrilato de trimetilpropano (TMPTMA) y un iniciador UV. Este es un sistema orgánico, que solo contiene polímeros, útil y posiblemente empleable como un material de revestimiento, por ejemplo para sustratos de

5 piedra. El producto orgánico, que puede ser reticulado mediante luz UV, tiene una hidrofobicidad específica y adhesión a un sustrato de piedra. Tales propiedades son asignables a la presencia de VTPDMS (hidrofobicidad específica) y MEMO (adhesión específica al sustrato de piedra). El VTPDMNS es funcionalizado con MPTS a 100°C en dietilamina. La presencia de MPTS en la mezcla a base de resina acrílica y siloxanos, permite obtener una buena tasa de reacción y una mayor conversión incluso en presencia de aire, y permite la reducción del contenido de fotoiniciador UV.

10 XIAO X et al. ("Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behavior", *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, Elsevier, Amsterdam, NL, Vol. 359, n° 1-3, páginas 82-87, 20 de abril de 2010) describen materiales sol híbridos a base de epoxiacrilato/sílice en forma acuosa, que son reticulables con luz UV y se preparan a partir de una fase polimérica orgánica (epoxiacrilato a base de agua) y un sol de nanosílice como una fase inorgánica. El sol de nanosílice se prepara mediante un procedimiento sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como un precursor. Estas fases orgánica e inorgánica se enlazan mediante un agente reticulante (TMSPM). El análisis de Tg de los materiales híbridos preparados muestra que la adición de sol de nanosílice mejora la estabilidad térmica del epoxiacrilato a base de agua (WEA), al igual que las propiedades ignífugas de los materiales sol híbridos a base de WEA/sílice.

15 Malucelli G et al. ("Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual - curing process and characterization", *Polymer*, Elsevier Science Publishers B.V., GB, Vol. 46, n° 9, páginas 2872-2879, 15 de abril de 2005) describen materiales nanocompuestos híbridos orgánicos-inorgánicos que contienen segmentos PEO. Se preparan dos oligómeros (PEGDA y BEMA) y se mezcla cada uno con MEMO (monómero de enlace) y TEOS (precursor inorgánico). Las mezclas obtenidas son sometidas a un "doble endurecimiento". No se deteriora la cinética de la polimerización de ambos sistemas por la presencia de un 30% en peso de TEOS en la mezcla reticulable mediante luz UV. Se describe, además, la preparación de una película híbrida que contiene distintas cantidades de TEOS (10-50% en peso) (utilizando la mezcla de BEGDA o BEMA). Los sistemas a base de BEMA muestran valores de Tg ligeramente mayores que los sistemas PEGDA debido a la presencia de dobles enlaces metacrílicos en las cadenas poliméricas. Los valores de Tg de la película híbrida se vuelven mayores con el aumento de la cantidad de TEOS en el híbrido.

20 Los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos nanoestructurados han cobrado un interés creciente debido a sus propiedades, tales como, por ejemplo, una buena resistencia a arañazos, a la abrasión y buenas propiedades mecánicas. Combinan las propiedades peculiares a los materiales cerámicos, tales como estabilidad térmica, módulo elevado y un coeficiente bajo de dilatación térmica con las de los materiales poliméricos, tales como una ductilidad elevada y bajas temperaturas de procesamiento de materiales poliméricos. Los procedimientos conocidos para la preparación de los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos nanoestructurados mencionados anteriormente permiten la aplicación de dichos sistemas híbridos sobre sustratos que tienen dimensiones limitadas y requieren una fotopolimerización mediante irradiación UV, es decir, el uso de una lámpara UV, al igual que un tratamiento térmico subsiguiente en un horno, que es necesario para completar las reacciones solgel. Por estas razones, es necesario el desarrollo de una formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada, en la que la fase inorgánica tenga realmente dimensiones nanométricas y esté interconectada íntimamente con la orgánica, lo que es útil además para revestir amplias superficies de sustratos de distinta naturaleza, se reticule a temperatura ambiente y, al mismo tiempo, muestre excelentes características químicas y físicas comparables o mejores que las de los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos nanoestructurados conocidos. Otro fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar tal formulación híbrida orgánica-inorgánica, que sea sencilla, económica y fácilmente realizable a escala industrial, así también en patios, sobre sustratos de grandes dimensiones. Se logran estos fines mediante una formulación híbrida orgánica-inorgánica solar según la reivindicación 1 y mediante un procedimiento para la preparación de la misma según la reivindicación 8.

25 La formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada según la invención está compuesta de una fase orgánica, polimerizable mediante radiaciones solares, a base de resina metacrílica (TMPTMA), metacrilato de trimetoxipropilsilano (MEMO) y vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado (VTPDMS) y de una fase inorgánica, obtenida de un precursor de alcoxisilano y compuesta de nanodominios de sílice continua. El componente de naturaleza orgánica está enlazado covalentemente al componente inorgánico. La formulación híbrida orgánica-inorgánica solar, objeto de la presente invención, es muy hidrófoba, nanoestructurada y fotopolimerizable, y tiene características complejas y ventajosas cuando se utiliza como un revestimiento aplicado sobre sustratos de distinta naturaleza. Tales características son, por ejemplo: alta hidrofobicidad, excelentes propiedades mecánicas superficiales (resistencia a arañazos, dureza superficial), buena transparencia y una variación insignificante del color.

30 En particular, la formulación híbrida orgánica-inorgánica solar de la invención contiene nanofases de sílice interconectadas con una matriz polimérica polimerizable mediante radiación solar.

35 Tal formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada, reticulable mediante radiación solar, contiene un 4-15% en peso de al menos un compuesto de alcoxisilano, un 22-90% en peso de metacrilato de trimetoxipropilsilano (MEMO) y vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado (VTPDMS), un 5-60% en peso de una resina

metacrílica y un 1-5% en peso de una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.

Si no se indica lo contrario, las cantidades dadas en % en peso están relacionadas con el peso total de la formulación híbrida orgánica-inorgánica.

- 5 Preferentemente, el compuesto de alcoxisilano utilizado en la formulación híbrida es tetraetoxisilano (TEOS).

Preferentemente, el vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) es funcionalizado con mercaptosilano (mPDMS) y está presente en una cantidad que varía entre un 2% y un 5% en peso con referencia al peso total de la formulación híbrida.

- 10 Preferentemente, la resina metacrílica es trimetilacrilato de trimetilpropano (TMPTMA). La formulación híbrida de la presente invención contiene, de forma ventajosa, un 1-3% en peso de dicha mezcla de fotoiniciadores.

Preferentemente, el fotoiniciador UV contenido en la mezcla de fotoiniciadores es bis(2,4,6-trimetilbenzoin)-fenilfosfinóxido comercializado en la actualidad con el nombre de Irgacure® 819, producido por Ciba-Geigy, mientras que el fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible es, preferentemente, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona conocida con el nombre de marca comercial registrada Darocur® 1173, producido por Ciba-Geigy.

- 15 Preferentemente, el disolvente orgánico utilizado en la formulación híbrida de la invención, producida mediante el procedimiento sol-gel, es alcohol.

Un aspecto adicional de la invención es representado por un procedimiento para la preparación de la formulación híbrida orgánica-inorgánica solar según la reivindicación 1.

- 20 Para la preparación de la formulación híbrida de la invención se ha modificado el procedimiento sol-gel, de forma que se obtenga una formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada, que sea útil para revestir de forma sencilla y económica sustratos de distinta naturaleza, también a escala industrial. Además, el revestimiento obtenido mediante la aplicación de la formulación híbrida solar producida sobre distintos sustratos, muestra excelentes características químicas y físicas.

- 25 El procedimiento para la preparación de la formulación híbrida líquida solar de la invención comprende la preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (fase sol), que tras un procedimiento de hidrolización y de condensación, es transformada en una macromolécula única y continua que ocupa todo el volumen (fase gel).

En particular, el procedimiento para fabricar la formulación híbrida de la invención comprende las siguientes etapas:

- 30 a) mezclar un compuesto de alcoxi-silano y metacrilato de trimetoxipropilsilano (MEMO) con un disolvente orgánico con un pH ácido,

b) hidrolizar y condensar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua,

- 35 c) mezclar el producto obtenido en la etapa b) con una mezcla obtenida de resina metacrílica y vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado (VTPDMS), e

d) introducir, en el producto obtenido en la etapa c), una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.

Más en particular, el procedimiento de la invención permite:

- 40 a) mezclar un 4-15% en peso de un compuesto de alcoxi-silano, un 20-85% en peso de metacrilato de trimetoxipropilsilano (MEMO) con un 1-4% en peso de un disolvente orgánico con un pH ácido,

b) hidrolizar y condensar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua,

- 45 c) mezclar el producto obtenido en la etapa b) con una mezcla obtenida con un 5-60% en peso de una resina metacrílica y un 2-5% en peso de vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado (VTPDMS), y

d) introducir, en el producto obtenido en la etapa c), una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.

- 50 Todas las cantidades hacen referencia al peso total de la formulación, a no ser que se indique lo contrario.

Según se utiliza en la presente invención, la expresión "fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible" hace referencia a fotoiniciadores que tienen un espectro de absorción tanto en la región de luz UV como en la región

de luz visible, al igual que a fotoiniciadores que tienen un espectro de absorción únicamente en la región de luz visible.

Las técnicas de mezclado más adecuadas para fomentar una miscibilidad completa entre los componentes permiten el uso de un homogeneizador mecánico y un agitador magnético, utilizados durante momentos determinados y temperaturas de mezclado, de forma que se optimice el procedimiento. El tiempo de mezclado en las etapas a) y b) varía entre 20 y 60 minutos, preferentemente entre 20 y 40 minutos. La mezcla se produce, preferentemente, por medio de un agitador magnético.

La cantidad de agua utilizada en la etapa b) del procedimiento varía entre un 20% y un 30% en peso en función del peso del compuesto de alcoxi-silano.

La etapa b) se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 30°C y 70°C, preferentemente entre 40°C y 60°C para fomentar las reacciones de hidrolización y de condensación. La adición de una mezcla de fotoiniciadores se produce con una agitación enérgica llevada a cabo por medio de un homogeneizador.

Preferentemente, el pH de la mezcla obtenida en la etapa a) es 4. Se puede regular el pH de la mezcla con una disolución ácida, por ejemplo con un 5% en peso de disolución acuosa de HCl.

El compuesto de alcoxi-silano utilizado en el procedimiento es, preferentemente, tetraetoxisilano (TEOS), comercializado en la actualidad por Aldrich, que desempeña el papel de precursor de alcoxi para las reacciones de hidrolización y de condensación en el procedimiento sol-gel.

Preferentemente, el vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) es funcionalizado con mercaptosilano (mPDMS). El procedimiento de funcionalización del VTPDMS con mercaptosilano (MPTS) es necesario para reducir el efecto de inhibición de oxígeno contra una reacción de radicales de fotopolimerización, típica de los monómeros acrílicos y de silano. El monómero VTPDMS funcionalizado con mercaptosilano es denominado mPDMS.

El uso de MEMO y VTPDMS permite, en el procedimiento según la invención, mejorar la hidrofobicidad y la estabilidad química-física de la resina metacrílica hacia la luz.

Preferentemente, la resina metacrílica es trimetilacrilato de trimetilpropano (TMPTMA), producida en la actualidad por Cray Valley. Este tipo de resina se caracteriza por una tasa elevada debido a la presencia de tres grupos funcionales reactivos y a la viscosidad reducida.

Preferentemente, el fotoiniciador UV es bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinóxido, comercializado en la actualidad como Irgacure® 819, producido por Ciba-Geigy. Irgacure® 819 puede activar las reacciones de fotopolimerización en el intervalo deseado de longitud de onda UV y, en particular, a la longitud de onda de 365 nm. El fotoiniciador que puede activarse mediante luz visible es, preferentemente, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona comercializado con el nombre de Darocur® 1173, producido por Ciba-Geigy.

La mezcla de fotoiniciadores de la formulación según la presente invención contiene el fotoiniciador UV y el fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible con una relación de peso que varía en el intervalo desde 0,5:10 a 0,5:20, preferentemente desde 1:4 hasta 1:8, más preferentemente desde 1:3 hasta 1:6. La formulación híbrida según la invención se aplica, de manera ventajosa, en forma de monómeros fotopolimerizables *in situ* mediante radiación solar, dado que la polimerización *in situ* puede mejorar la profundidad de penetración.

El fotoiniciador UV y el fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible son utilizados, de forma ventajosa, en la mezcla de fotoiniciadores en una relación de peso de 1:3.

En la presente memoria también se describe un procedimiento de revestimiento de sustratos de distinta naturaleza mediante la aplicación de la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada de la invención.

Se puede aplicar la formulación híbrida sobre sustratos de distinta naturaleza, tales como, por ejemplo, vidrio, madera, metal y plástico mediante técnicas conocidas, tales como, por ejemplo, pintado con brocha, pulverización, inmersión y pintado con rodillo, dependiendo de las consideraciones económicas y técnicas.

Subsiguientemente a la aplicación de la formulación híbrida de la invención, se producirá la polimerización mediante radiación solar que también permite la finalización del procedimiento sol-gel. El espesor del revestimiento obtenido varía entre aproximadamente diez y centenares de μm .

Gracias al uso de una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible en el procedimiento de preparación de la formulación híbrida según la presente invención, es posible llevar a cabo de forma sencilla y económica la polimerización de los monómeros utilizados en la formulación de la invención, es decir, mediante la exposición de la formulación a la radiación solar, reduciendo, de esta manera, los costes de producción, al igual que el tiempo de preparación a escala industrial. La radiación solar no solo permite la polimerización de los monómeros, sino que también

contribuye a la finalización del procedimiento sol-gel, evitando, de esta manera, el uso de un horno para el tratamiento térmico.

Serán más evidentes características y ventajas adicionales de la presente invención a partir de los siguientes ejemplos, a modo ejemplar y no limitante, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 5 - La Figura 1 es un gráfico que representa la tendencia de los valores del ángulo de contacto sobre las muestras sometidas a ensayo en función del tiempo. Las muestras sometidas a ensayo son piedras de Lecce tratadas con la formulación híbrida de la invención y expuestas subsiguientemente a una fotopolimerización solar natural;
- 10 - la Figura 2 es una fotografía del ángulo de contacto entre una gotita de agua y la superficie de una muestra de piedra de Lecce tratada con la formulación híbrida de la presente invención;
- la Figura 3 es una fotografía que muestra gotitas de agua sobre el soporte de piedra tratado con el producto híbrido según la presente invención;
- 15 - la Figura 4 representa la curva de eficacia de protección del revestimiento, obtenido mediante la polimerización de la formulación híbrida de la presente invención sobre las muestras de piedra de Lecce, en función del tiempo;
- la Figura 5 muestra la fotografía de una piedra tratada con la formulación según la presente invención (piedra de la derecha) en comparación con una piedra no tratada (piedra de la izquierda).

20 Ejemplo 1

Preparación de una formulación híbrida solar de la invención

Si no se indica lo contrario, las cantidades proporcionadas en % en peso en el ejemplo están relacionadas con el peso total de la formulación.

- 25 Se mezclaron 60 g de MEMO (producido por Dow Corning) y 9 g de TEOS (producido por Aldrich) sobre un agitador magnético durante 20 minutos, después se añadieron 1 g de etanol y un 5% en peso de disolución acuosa de ácido clorhídrico a la mezcla obtenida para obtener una mezcla con un pH de 4. Subsiguientemente, se añadieron 2 g de agua y la mezcla se realizó sobre un agitador magnético durante 20 minutos a 30°C para fomentar las reacciones de hidrólisis y de condensación. A la mezcla de MEMO y de TEOS obtenida así, se añadió una mezcla de 2 g de mPDMS (acrónimo de vinilo con terminación de polidimetilsiloxano (VTPDMS) producido por Cray Valley)
- 30 funcionalizado con mercaptosilano (MPTS) (producido por Aldrich)) y 30 g de TMPTMA (producido por Cray Valley).

- La preparación de mPDMS se produce mediante la funcionalización de VTPDMS en presencia de un 1% en peso de dietilamina (DTA) (producida por Aldrich), mezclando 100 g de VTPDMS y 0,95 g de MATS con una relación molar de 1:1 y manteniendo la mezcla obtenida durante 2h a 100°C en el horno. El mPDMS obtenido de esta manera es utilizado en el siguiente procedimiento para preparar la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada de la invención. La mezcla obtenida anteriormente, que contiene TMPTMA, mPDMS, MEMO y TEOS, fue agitada sobre un agitador magnético durante 20 minutos. Finalmente, se añadió una mezcla de fotoiniciadores que comprendía 1 g de Irgacure® 819 (producido por Ciba Geigy) y 3 g de Darocur® 1173 (producido por Ciba Geigy), y se mezcló enérgicamente la formulación líquida obtenida con una velocidad de 10000 rpm con un homogeneizador durante 3 minutos.
- 35

- 40 La formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada obtenida ha sido utilizada en los análisis descritos a continuación.

Ejemplo 2

Preparación de una formulación híbrida UV comparativa descrita en la solicitud de patente europea nº 13001868.2

- 45 Para la preparación de una formulación híbrida UV comparativa se utilizaron los mismos compuestos que en el Ejemplo 1 con la diferencia de que solo se utilizó un fotoiniciador UV, en particular solo se utilizó 1 g de Irgacur® 819 (producido por Ciba Geigy). Las condiciones del procedimiento están documentadas en la solicitud de patente nº 13001868.2.

En los análisis descritos a continuación, se ha utilizado la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante luz UV obtenida de esta manera como un producto comparativo.

- 50 Análisis llevados a cabo sobre los materiales de piedra tratados.

Se compara la formulación híbrida fotopolimerizable mediante radiación solar, desarrollada y obtenida en el Ejemplo 1, con la formulación híbrida UV comparativa, fotopolimerizable mediante un doble endurecimiento (radiación UV y un tratamiento térmico subsiguiente) de la solicitud de patente europea nº 13001868.2 y producida en el Ejemplo 2. Cada uno de estos dos productos fue aplicado sobre un soporte de piedra, en particular sobre una piedra de Lecce.

Se aplicaron los productos pintando sobre la superficie de piedra, en una única aplicación, después de que se secaron y estabilizaron las muestras de piedra en el horno durante 24 horas en un entorno de laboratorio.

La polimerización de la película obtenida con el producto del Ejemplo 1 se llevó a cabo mediante radiación solar, al aire libre. La temperatura ambiente varió desde 25°C hasta 40°C. La exposición exterior del sustrato a la radiación solar natural se produjo durante un total de 55 horas. Durante la exposición al sol, la temperatura ambiente fue medida continuamente mediante termopar y está documentada en la Tabla 1.

La polimerización de la película obtenida con la formulación híbrida UV comparativa del Ejemplo 2 se llevó a cabo mediante el procedimiento de *doble endurecimiento* descrito en la solicitud de patente europea nº 130018568.2. Se llevaron a cabo análisis sobre las muestras de piedra de Lecce tratadas con los productos experimentales para verificar el posible uso del producto híbrido como revestimiento hidrófobo. En particular, se llevaron a cabo mediciones para obtener: el ángulo de contacto, la absorción de agua por capilaridad, y la variación cromática propiciada por el producto híbrido al soporte de piedra.

De hecho, los requisitos principales, para un revestimiento hidrófobo empleable como protector para materiales de piedra en el campo de la restauración de patrimonio cultural, son la hidrofobicidad (mensurable mediante el ángulo de contacto) y la no alteración del tono natural de del sustrato de piedra (mensurable mediante análisis colorimétrico).

Mediciones del ángulo de contacto, de la absorción de agua por capilaridad y de la variación de color en función del tiempo.

Se han llevado a cabo mediciones del ángulo de contacto por medio del instrumento First Ten Angstroms FTA1000 Quick Start (NORMAL 33/89). Con el fin de garantizar una distribución regular de los puntos de medición y su reproducibilidad, se ha medido en cada muestra el ángulo de contacto en función de una cuadrícula correspondiente a su superficie y que consiste en veinte puntos de medición.

Se llevaron a cabo las mediciones de absorción de agua por capilaridad según las indicaciones establecidas por la normativa UNI 10859-2000.

Se llevaron a cabo mediciones de color sobre las superficies de las muestras de piedra de Lecce, antes y después del tratamiento, por medio de un colorímetro de reflectancia CR-410 Konica Minolta siguiendo las instrucciones de la Recomendación NORMAL 43/93. Se llevaron a cabo tres series de 10 mediciones de color en cada muestra, cada una para verificar la repetibilidad de los resultados. Los datos fueron adquiridos en el espacio CIE (L a*b*) y se proporcionaron las variaciones de color de las superficies tras los tratamientos en términos de ΔE .

En la Tabla 1 se resumen los resultados de las mediciones de temperatura ambiente, de ángulo de contacto y de variación del color de las muestras de piedra de Lecce tratadas con la formulación híbrida solar obtenida en el Ejemplo 1, según la presente invención, en distintos momentos durante las 55 horas de exposición a la radiación solar.

Tabla 1

Tiempo de exposición al sol (h)										
	0	3	6	10	12	17	20	25	35	55
T (°C)		36-33	36-30	30-34	32-35	30-27	28-31	27-26	32-20	28-25
α (°)		92,3 ± 0,9	133,8 ± 3,4	134,5 ± 2	133,1 ± 1,7	133,4 ± 2,1	135,9 ± 2,3	134,3 ± 1,1	137,1 ± 1,6	135,1 ± 1,2
ΔE		12,52	8,44	8,90	8,12	8,45	8,44	8,65	8,13	7,04

Las mediciones llevadas a cabo del ángulo de contacto demuestran inequívocamente que la formulación híbrida solar según la presente invención puede alcanzar excelentes propiedades hidrófobas tras únicamente 6 horas de exposición a radiación solar a temperatura ambiente. Además, el producto puede endurecerse el mismo día que es aplicado, llevando a cabo inmediatamente su acción de protección. Se muestra la tendencia de los valores de ángulo de contacto de las muestras sometidas a ensayo en el gráfico de la Figura 1, del que se puede deducir que el producto híbrido solar tiene excelentes propiedades hidrófobas que también se mantienen bastante estables con el paso del tiempo. Para mostrar mejor el potencial del producto híbrido solar desarrollado, se documenta a continuación una medición de ángulo de contacto llevada a cabo en una muestra de piedra de Lecce, mostrado por la fotografía de la Figura 2 y tratada con el producto híbrido solar del Ejemplo 1. La fotografía de la Figura 3 muestra algunas gotitas de agua sobre el soporte de piedra tratado con el producto híbrido solar, resaltando su poder hidrófobo inequívocamente elevado.

Tal resultado resalta con claridad que la formulación híbrida solar aplicada como revestimiento tiene excelentes propiedades hidrófobas.

Los datos de variación de color documentados en la Tabla 1 resaltan, adicionalmente, que el producto híbrido solar no altera el color natural de la piedra, manteniendo también una variación de color bastante estable con el paso del tiempo.

También se han obtenido excelentes resultados mediante las mediciones de capilaridad realizadas sobre las muestras de piedra tratadas con el producto híbrido solar obtenido en el Ejemplo 1, según la norma (UNI 10859-2000). Además, partiendo de las mediciones de absorción de agua por capilaridad, se calculó la eficacia de protección (PE) de las muestras tratadas, según la fórmula:

$$PE = \frac{P_{H_2O(NT)} - P_{H_2O(T)}}{P_{H_2O(NT)}} * 100$$

en la que $P_{H_2O(NT)}$ y $P_{H_2O(T)}$ son, respectivamente, los gramos de agua absorbidos mediante capilaridad por la muestra de piedra no tratada y tratada tras 8 días. La Figura 4 muestra la curva de eficacia de protección de la formulación híbrida fotopolimerizable de la invención en función del tiempo dado en horas.

En la Tabla 2 se comparan los valores finales de ángulo de contacto, de eficacia de protección por capilaridad y de variación de color, obtenidos todos con la formulación según la presente invención (híbrida solar) obtenida en el Ejemplo 1 y con la formulación híbrida UV comparativa obtenida en el Ejemplo 2.

Tabla 2

	Eficacia de protección por capilaridad (%)	Ángulo de contacto (°)	Variación de color (ΔE)
Híbrida solar	87	135,1 $\pm$ 1,2	7,04
Híbrida UV	86	130,4 $\pm$ 4,1	11,42

La comparación entre los valores de ángulo de contacto y de la variación de color del sistema híbrido solar con los de la híbrida UV comparativa, resalta muy claramente que el sistema objeto de la presente invención (híbrido solar) tiene una excelente hidrofobicidad (detectable por los datos de ángulo de contacto y de eficacia de protección), comparable con la del producto híbrido UV comparativo. Los valores obtenidos de PE son iguales a aproximadamente un 86% para el producto híbrido UV comparativo y un 87% para el producto híbrido solar según la presente invención (Tabla 2).

Además, el híbrido solar provoca una alteración muy ligera de color del sustrato de piedra, inferior a la del híbrido UV comparativo. De hecho, el valor de la variación de color (ΔE) medido en la muestra tratada con la formulación híbrida (híbrida solar) obtenida en el Ejemplo 1 fue de 7,04, mientras que el valor de la muestra tratada con la formulación híbrida UV comparativa obtenida en el Ejemplo 2 fue de 11,42.

La diferencia en la variación de color causada por el tratamiento con la formulación híbrida UV comparativa obtenida en el Ejemplo 2 y con la formulación híbrida solar según la presente invención obtenida en el Ejemplo 1, es significativa. La fotografía de la Figura 5 muestra que la piedra de Lecce tratada con la formulación híbrida solar según la presente invención (piedra de la derecha) solo experimenta una alteración muy ligera de la coloración natural de la piedra no tratada (piedra de la izquierda).

Este hecho es sumamente ventajoso en el campo de protección de patrimonio cultural para la aplicación del producto como protector de sustratos de piedra. Además, el producto híbrido solar muestra la enorme ventaja adicional de no requerir un tratamiento de doble endurecimiento para endurecerse, siendo necesario, al contrario, para el endurecimiento del producto híbrido UV comparativo. De hecho, el híbrido solar no requiere ni radiaciones UV, ni tratamiento térmico, sino simplemente una exposición natural al sol durante un tiempo mínimo de 6 horas.

Los resultados demuestran que las formulaciones híbridas examinadas, con independencia de la composición o del modo de endurecimiento, tienen excelentes propiedades de hidrofobicidad que se mantienen estables con el paso del tiempo y muestran una eficacia elevada de protección por capilaridad. Por lo tanto, el uso de la mezcla de fotoiniciadores según la presente invención permite la simplificación del procedimiento conocido para la producción de la formulación híbrida UV comparativa (objeto de la solicitud de patente europea n° 13001868.2), que también lo hace económico y permite la producción de las formulaciones híbridas a escala industrial.

Los experimentos llevados a cabo demuestran que la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención tiene todas las características químicas y mecánicas ventajosas de la formulación híbrida UV comparativa, que es el objeto de la solicitud de patente europea nº 13001868.2; por ejemplo, ángulo de contacto, eficacia de protección por capilaridad, resistencia a arañazos, dureza Shore D, etc. Las propiedades medidas mediante análisis DLS (dispersión dinámica de luz), análisis XRD y termogravimétrico, también permanecen constantes. Además, las superficies tratadas con la formulación de la presente invención experimentan una variación insignificante de color del sustrato con respecto al color antes del tratamiento. Por esta razón, la formulación híbrida de la presente invención es particularmente adecuada para su aplicación como material de revestimiento sobre sustratos de distinta naturaleza gracias a sus excelentes características químicas y físicas, tales como resistencia a arañazos, transparencia, dureza, propiedades hidrófobas, temperatura elevada de transición del estado vítreo y ausencia de variación cromática durante mucho tiempo.

REVINDICACIONES

1. Una formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante radiación solar, caracterizada porque comprende al menos un compuesto de alcoxi-silano, metacrilato de trimetoxipropilsilano, vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado, al menos una resina metacrílica, una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.
2. Una formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada reticulable mediante radiación solar según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende un 4-15% en peso de al menos un compuesto de alcoxi-silano, un 22-90% en peso de metacrilato de trimetoxipropilsilano y de vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado, un 5-60% en peso de una resina metacrílica y un 1-5% en peso de una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.
3. La formulación híbrida solar según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el compuesto de alcoxi-silano es tetraetoxisilano.
4. La formulación híbrida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado está presente en la formulación en una cantidad que varía desde un 2% hasta un 5% en peso.
5. La formulación híbrida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la resina metacrílica es trimetilacrilato de trimetilpropano.
6. La formulación híbrida según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la relación de peso entre el fotoiniciador UV y el fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible en la mezcla de fotoiniciadores varía desde 0,5:10 hasta 0,5:20, preferentemente desde 1:4 hasta 1:8, más preferentemente desde 1:2 hasta 1:6.
7. La formulación híbrida según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 6, caracterizada porque la mezcla de fotoiniciadores incluye bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinóxido y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona.
8. Un procedimiento para la preparación de la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a) mezclar un compuesto de alcoxi-silano y metacrilato de trimetoxipropilsilano con un disolvente orgánico con un pH ácido,
 - b) hidrolizar y condensar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua,
 - c) mezclar el producto obtenido en la etapa b) con una mezcla obtenida de resina metacrílica y un vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado,
 - d) introducir, en el producto obtenido en la etapa c), una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.
9. Un procedimiento para la preparación de la formulación híbrida orgánica-inorgánica nanoestructurada de la reivindicación 8, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a) mezclar un 4-15% en peso de un compuesto de alcoxi-silano, un 20-85% en peso de metacrilato de trimetoxipropilsilano con un 1-4% en peso de un disolvente orgánico con un pH ácido,
 - b) hidrolizar y condensar la mezcla obtenida en la etapa a) con un 20-30% en peso de agua en función del contenido del compuesto de alcoxi-silano,
 - c) mezclar el producto obtenido en la etapa b) con una mezcla obtenida con un 5-60% en peso de una resina metacrílica y un 2-5% en peso de un vinilo con terminación de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado, y
 - d) introducir, en el producto obtenido en la etapa c), un 1-5% en peso de una mezcla de fotoiniciadores que contiene al menos un fotoiniciador UV y al menos un fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible.
10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el compuesto de alcoxi-silano es tetraetoxisilano.
11. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la resina metacrílica es trimetacrilato de trimetilpropano.
12. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la relación de peso entre el fotoiniciador UV y el fotoiniciador que puede ser activado mediante luz visible en la mezcla de fotoiniciadores, varía desde 0,5:10 hasta 0,5:20, preferentemente desde 1:4 hasta 1:8, más preferentemente desde 1:2 hasta 1:6.

13. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque la mezcla de fotoiniciadores induce bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinóxido y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona.

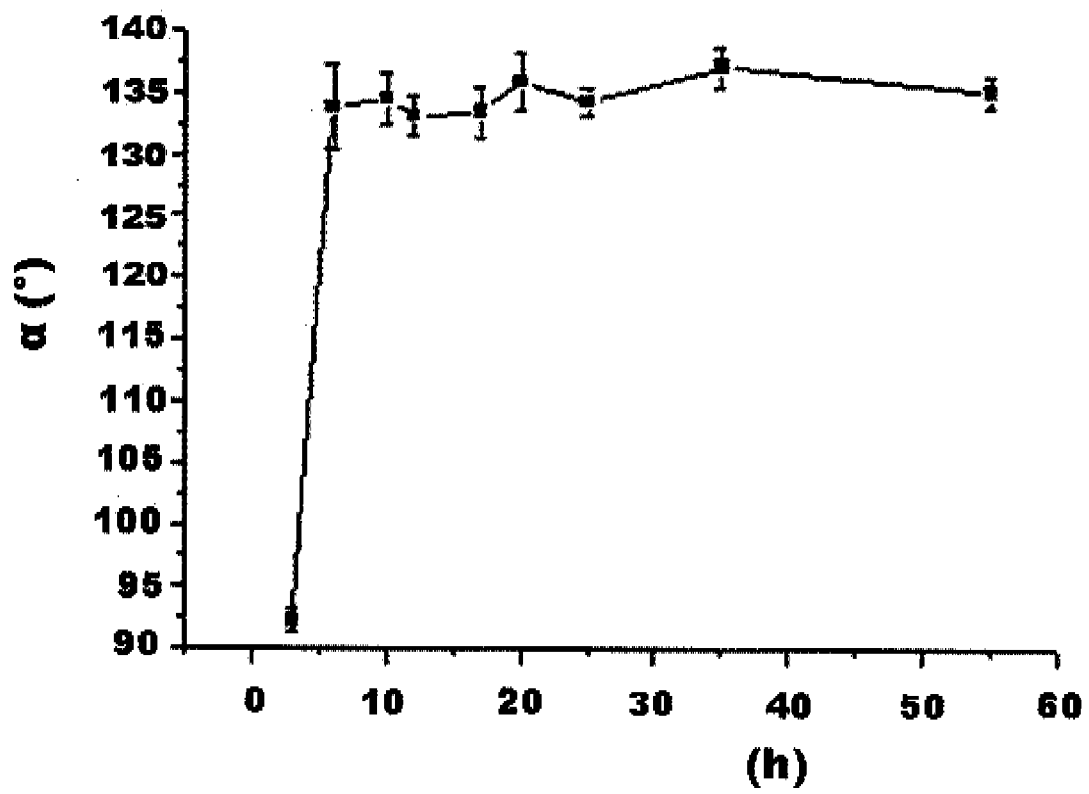


FIG. 1

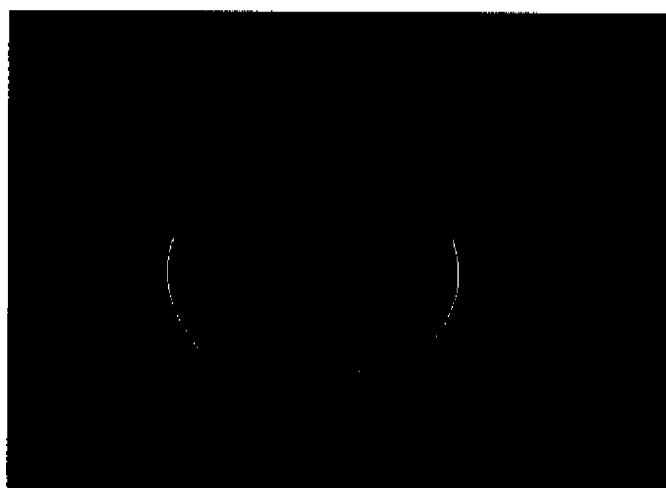


FIG. 2

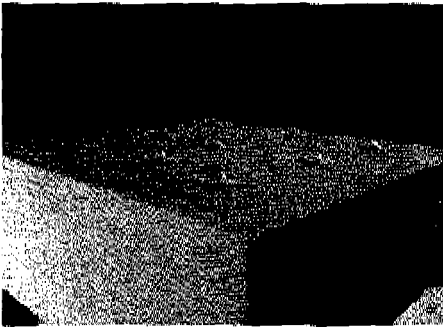


FIG. 3

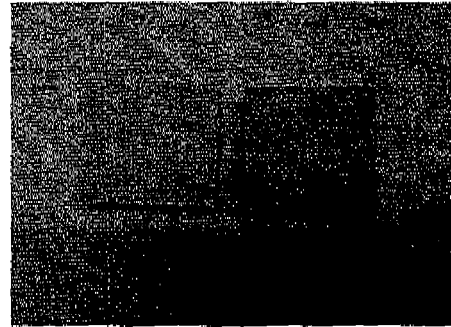


FIG. 5

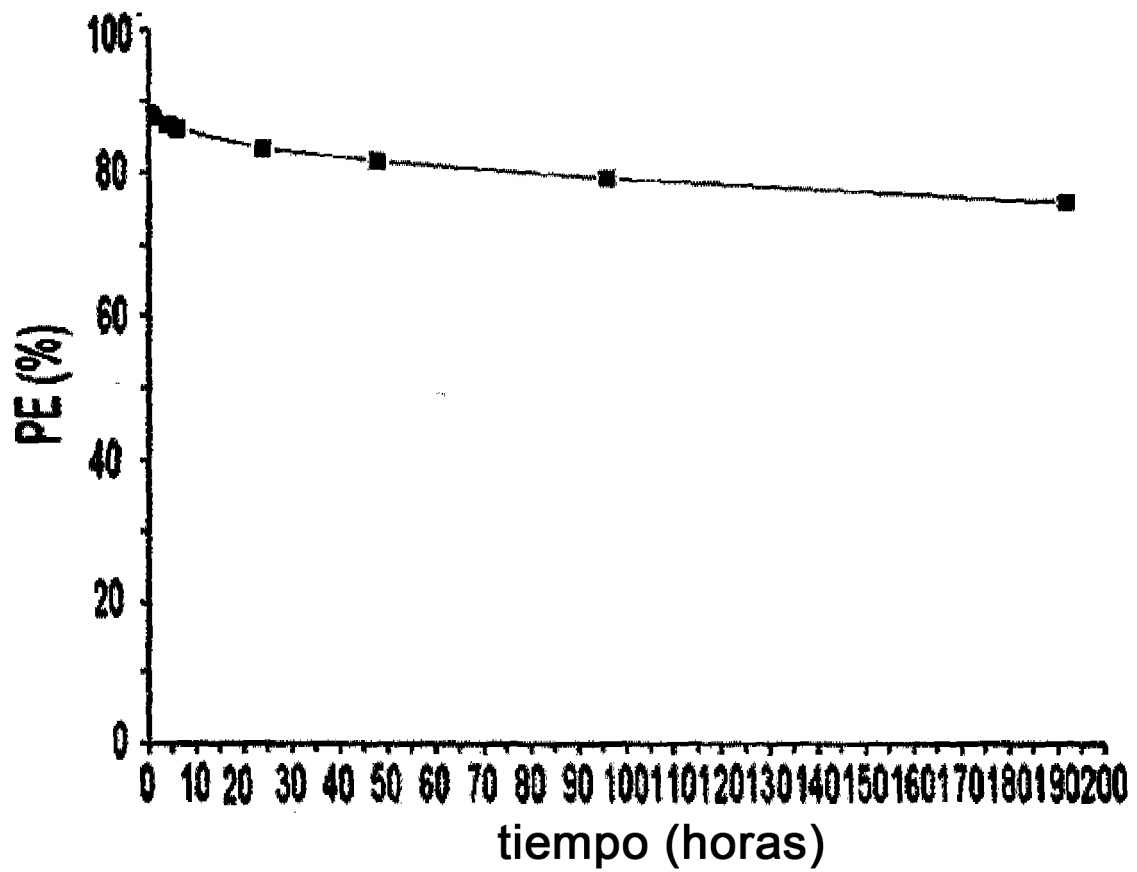


FIG. 4