

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 485**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 7/62 (2008.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2021 PCT/EP2021/071277**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2022 WO22023476**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2021 E 21755717 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 4189019**

54 Título: **Recubrimientos repelentes y uso de los mismos**

30 Prioridad:

30.07.2020 EP 20382700

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

06.11.2024

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CIDETEC (100.0%)
Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa,
Paseo Miramón 196
20014 Donostia-San Sebastián, Guipuzkoa, ES**

72 Inventor/es:

**FENERO BISQUER, MARTA;
PALENZUELA CONDE, JESÚS;
VIÑUALES MARTINEZ, ANA;
CABAÑERO SEVILLANO, GERMÁN y
MEDINA, ESTIBALIZ**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 985 485 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

Recubrimientos repelentes y uso de los mismos

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Europea 20382700.1 presentada el 30 de julio de 2020.

Campo técnico

10 La presente invención se refiere al campo de la química, más particularmente a materiales de recubrimiento. En concreto, la invención se refiere a materiales disipadores de estática modificados, particularmente arcillas, funcionalizados con fracciones inorgánicas u orgánicas, y a un proceso para su preparación. También se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden los materiales disipadores de estática modificados, particularmente arcillas, que muestran propiedades omnifóbicas y antiestáticas, y a artículos manufacturados
15 recubiertos con estas composiciones.

Estado de la técnica

La contaminación de la superficie implica un enorme efecto negativo en una amplia gama de aplicaciones, ya que
20 podría conllevar importantes riesgos para la seguridad y la salud, impacto perjudicial en el rendimiento y altos costes de mantenimiento.

Para resolver este problema de contaminación de superficies, hoy en día existen algunas soluciones que se basan en la sustancia a repeler. Por ejemplo, la repelencia al agua y al aceite se logra mediante estructuración de la
25 superficie y/o materiales de baja energía superficial, principalmente materiales fluorados (materiales F) y siliconas.

Otro problema importante que se ha estudiado recientemente es la repelencia al polvo. A fin de resolver este problema, se han desarrollado varios enfoques, tales como: recubrimientos superhidrófobos (se requieren gotículas de agua para eliminar las partículas sólidas de la superficie), recubrimientos hidrófilos, recubrimientos fotocatalíticos,
30 recubrimientos antiestáticos (comportamiento hidrofílico, polímeros conductores, partículas conductoras), pantallas electrodinámicas (recubrimientos activos). Las nanopartículas de laponita, un tipo sintético de nanoarcilla de silicato de la familia de las esmectitas, se han desarrollado para inducir efectos antiestáticos y repelentes del polvo gracias a su conductividad intrínsecamente iónica y eléctrica resultante de su configuración como capa continua.

35 Aunque hay mucho trabajo en el desarrollo de estos tipos de soluciones, sólo existen unos pocos enfoques que superan la repelencia tanto de líquidos como de contaminación por polvo.

Las soluciones actuales para repeler simultáneamente líquidos y partículas de polvo relacionadas con efectos antiestáticos se basan en capas estructuradas. Este enfoque requiere al menos la fabricación de una capa
40 conductora que se modifica con un material de baja energía superficial en una segunda etapa. Estas soluciones implican varias etapas, con el consiguiente consumo de tiempo y, asimismo, a menudo se requieren equipos complejos, lo que lleva a un alto coste de producción. Por otra parte, las soluciones basadas en superficies superhidrófobas implican motivos micro/nanoestructurados que no sólo afectan a la estética del material, sino que también sufren una débil resistencia mecánica ya que sus daños resultan de la pérdida de la capacidad repelente del
45 material.

Fenero M. et al (ACS Applied Materials & Interfaces 2017) divulgan películas transparentes, multifuncionales antiestáticas y omnifóbicas a base de laponita preparadas a partir de una mezcla 7:3 de laponitas no modificadas y laponitas modificadas con un grado de funcionalización del 60 %, lo que equivale a una funcionalización global de laponita de aproximadamente el 18 %. Las laponitas modificadas se obtuvieron añadiendo un compuesto fluorado monosililado (1H, 1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano) a una dispersión de Laponite XLG. Como se explica en el artículo, las películas procesadas a partir de un gel acuoso etanólico al 4 % (p/v) que solo contenía laponitas modificadas (60 % de funcionalización) no eran conductoras de electricidad, lo que tiene un impacto negativo sobre la funcionalidad repelente al polvo. Se explica que la posible causa es que la funcionalización cuantitativa de las
55 arcillas de laponita bloqueó el transporte de carga eléctrica y desvirtuó la disposición interconectada y superpuesta de las plaquetas de laponita.

Por lo tanto, teniendo en cuenta las enseñanzas de la técnica anterior, todavía existe la necesidad de proporcionar formulaciones únicas que sean capaces de proporcionar repelencia a líquidos y polvo al mismo tiempo que muestren
60 una buena resistencia mecánica.

Explicación de la invención

Los presentes inventores han desarrollado nuevos materiales disipadores de estática modificados, particularmente arcillas, en particular nuevas laponitas modificadas, que están altamente funcionalizados con fracciones inorgánicas u orgánicas. Cuando se utilizan como materiales de recubrimiento para diversos sustratos, los materiales disipadores de estática modificados, no solo proporcionan características omnifóbicas, sino que también presentan propiedades antiestáticas. Este hallazgo fue totalmente inesperado ya que, según Fenero et al, el proceso de funcionalización altera esta capa continua y las laponitas deben configurarse como una capa continua para obtener conductividad iónica y eléctrica, y por tanto, efectos antiestáticos y repelentes de polvo.

Además, como se ilustra en los ejemplos siguientes, y a diferencia de las películas multifuncionales a base de laponita de la técnica anterior, los materiales disipadores de estática modificados de la presente invención, particularmente arcillas, muestran buena adherencia a los sustratos a los que se aplican. Como resultado, los materiales disipadores de estática de la presente invención muestran propiedades mecánicas mejoradas, en particular una resistencia a la abrasión mejorada. Sin estar limitado a teoría alguna, se cree que la presencia de al menos dos grupos funcionales reactivos en las fracciones inorgánicas u orgánicas utilizadas para modificar los materiales disipadores de estática, particularmente arcillas, permite el anclaje simultáneo a ambos, los materiales disipadores de estática, particularmente las nanopartículas de arcilla y la superficie del sustrato a la que se aplica el recubrimiento, mejorando así la adherencia y el consiguiente rendimiento mecánico de los recubrimientos.

Por lo tanto, en la presente invención, la capacidad de repeler agentes incrustantes (líquidos y partículas de polvo) mediante dos mecanismos diferentes (omnifobicidad y antiestático) se consigue utilizando una única composición. Una ventaja adicional de los recubrimientos de la invención es que su fabricación se puede realizar utilizando técnicas convencionales tales como recubrimiento por inmersión, recubrimiento en barra, recubrimiento por rotación y similares.

Por consiguiente, un primer aspecto de la invención se refiere a un material disipador de estática modificado, que comprende:

- a) un material disipador de estática y
- b) una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi,

donde las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática. En concreto, el material disipador de estática a) tiene una resistencia laminar igual o inferior a 10^{12} Ohm/cuadrado medido por el método de Van der Pauw cuando se aplica a un sustrato. En concreto, el material disipador de estática modificado tiene un ángulo de contacto estático con el agua de 50 a 130° medido mediante el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato. Particularmente, el material disipador de estática es una arcilla, en particular una nanoarcilla.

Los materiales disipadores de estática modificados de la invención, particularmente arcillas, se pueden utilizar para preparar composiciones de recubrimiento con propiedades holísticas de autolimpieza contra líquidos, sólidos y mezclas líquido-sólido. Por lo tanto, un segundo aspecto de la invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende el material disipador de estática modificado como se ha definido anteriormente y uno o más vehículos o aditivos.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación del material disipador de estática modificado, como se ha definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar una dispersión del material disipador de estática no modificado en un disolvente; y
- b) añadir un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi para formar un enlace químico entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico.

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un proceso para recubrir al menos parte de la superficie de un sustrato que comprende aplicar la composición de recubrimiento como se definió previamente a al menos parte de la superficie de un sustrato.

Un quinto aspecto de la invención se refiere a un artículo manufacturado recubierto con la composición de recubrimiento definida anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1a muestra la estructura química de una laponita que tiene la fórmula empírica $\text{Na}_{0,7}\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.

5 La Figura 1b muestra una partícula en forma de disco de laponita que tiene un diámetro de aproximadamente 25 nm y un espesor de aproximadamente 1 nm con cargas negativas en las caras y cargas positivas en los bordes.

10 La Figura 2a muestra una vista esquemática de una realización de una arcilla funcionalizada (en particular una laponita, Lap.) preparada uniendo químicamente un compuesto que tiene dos grupos funcionales reactivos ($-\text{XR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) a una arcilla no modificada. La Figura 2b muestra el espectro ATR-FTIR de S10 puro, Lap. no modificada y polvos de Lap. modificada que contienen diferentes tasas de funcionalización S10/Lap.: 3 % en peso, 12 % en peso, 25 % en peso, 41 % en peso y 48 % en peso. La Figura 2c muestra el análisis termogravimétrico de Lap. no modificada, S10 puro y Lap. modificada que contienen diferentes tasas de funcionalización S10/Lap.: 3 % en peso, 12 % en peso, 25 % en peso, 41 % en peso y 48 % en peso.

15 La Figura 3a muestra los ángulos de contacto estático observados para vidrio prístino y vidrio modificado mediante recubrimiento de: Lap., S10 y las formulaciones desarrolladas que contienen proporciones S10/Lap. que van del 3 % al 48 %.

20 La Figura 3b muestra la energía libre superficial total y sus componentes dispersivos (no polares) y polares determinados usando el modelo de Fowkes para vidrio prístino y vidrio modificado por recubrimientos de: Lap., S10 y las formulaciones desarrolladas que contienen proporciones S10/Lap que van del 3 % en peso al 48 % en peso.

25 La Figura 4 muestra la resistencia laminar de películas de vidrio prístino, Lap. pura y S10 (S) y recubrimientos obtenidos a partir de formulaciones que contienen diferentes proporciones S10/Lap.

La Figura 5 muestra la capacidad de autolimpieza de la superficie omnifóbica (i) y del vidrio prístino (ii) contra agua teñida de metileno.

30 La Figura 6 muestra la prueba de repelencia al polvo frente al polvo de negro de humo (*carbon black*). a) Esquema del experimento realizado para evaluar la adhesión del polvo. b) Fotografías de muestras antes del ensayo de repelencia al polvo: PC prístino (i) y PC recubierto por Lap. (ii), 41 % en peso de S10/Lap. (iii) y S10 puro (iv). c) Fotografías de muestras tras el ensayo de repelencia al polvo: PC prístino (i) y PC recubierto por Lap. (ii), 41 % en peso de S10/Lap. (iii) y S10 puro (iv).

La Figura 7 muestra micrografías en sección transversal del recubrimiento de 41 % de S10/Lap. antes (a) y después (b) de realizar 50 ciclos de abrasión.

40 La Figura 8 muestra micrografías en sección transversal del primer recubrimiento (perfluorosilano + laponitas) publicada antes (a) y después (b) de realizar 5 ciclos de abrasión.

Descripción detallada de la invención

45 Todos los términos como se usan en el presente documento de la presente solicitud, salvo que se especifique lo contrario, se entenderán en su significado habitual como se conoce en la técnica. Otras definiciones más específicas para determinados términos como se usan en la presente solicitud son como se establecen a continuación y tienen por objeto aplicarse a lo largo de la descripción y las reivindicaciones.

50 El término "aproximadamente" o la expresión "alrededor de" como se usan en el presente documento se refieren a un intervalo de valores $\pm 10\%$ de un valor especificado. Por ejemplo, la expresión "aproximadamente 10" o "alrededor de 10" incluye $\pm 10\%$ de 10, es decir, de 9 a 11.

55 El término "arcilla" como se usa en el presente documento se refiere a una arcilla natural o sintética y se refiere a partículas de silicatos minerales en capas apiladas entre sí. Tienen conductividad eléctrica intrínseca. Las arcillas se caracterizan por su composición química y morfología de nanopartículas. Las arcillas de tamaño nanométrico se conocen como nanoarcillas y normalmente tienen dimensiones que oscilan entre 1 y 500 nm, medidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Dependiendo de la composición química y la morfología de las nanopartículas, las nanoarcillas se organizan en varias clases. Los ejemplos no limitativos de arcillas tales como
60 laponitas, esmectitas, montmorillonitas, bentonitas, caolinitas, hectoritas y halloysitas.

Las expresiones "material disipador de estática modificado" o "material disipador de estática funcionalizado" y "arcilla modificada" o "arcilla funcionalizada" como se usan en el presente documento se refieren a un material disipador de

estática o arcilla que ha sido alterada química y/o estructuralmente mediante unión química de moléculas, en particular compuestos inorgánicos u orgánicos que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, a su superficie.

5 Como se usa en el presente documento, el término "fracción" se refiere a una porción o fragmento de un compuesto o molécula. Por lo tanto, "fracción inorgánica u orgánica que tiene dos o más grupos funcionales reactivos" se refiere al fragmento de un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, que está químicamente unido al material disipador de estática.

10 El término "omnifóbico", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material que es simultáneamente hidrofóbico y oleofóbico, es decir, un material que tiene la capacidad de repeler líquidos, en particular tanto agua como aceites.

15 El término "antiestático", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material que es capaz de disipar o eliminar una carga estática, es decir, un material que muestra baja adherencia a partículas sólidas como partículas de polvo. Por tanto, los materiales antiestáticos tienen la capacidad de repeler los sólidos.

20 El término "humectabilidad" como se usa en el presente documento se refiere a la capacidad de un líquido para mantener contacto con una superficie sólida, y está controlado por el equilibrio entre las interacciones intermoleculares de tipo adhesivo (líquido a superficie) y tipo cohesivo (líquido a líquido).

25 El término "ángulo de contacto" o "ángulo de humectación" como se usa en el presente documento se refiere al ángulo entre la superficie del líquido y el contorno de la superficie de contacto. Es una medida de la humectabilidad de un sustrato por un líquido y puede cuantificarse mediante el método de ajuste de Laplace-Young, por ejemplo como se divulga en Hoorfar, M. *et al.* (*Advances in colloid and interface science* 2006).

30 La expresión "resistencia laminar" o "resistividad" como se usa en el presente documento se refiere a la resistencia de películas delgadas que son nominalmente uniformes en espesor. Puede cuantificarse mediante el método de Van der Pauw, por ejemplo como se describe en Van der Pauw L.J. (*Philips Res. Rep* 1958). Comúnmente, la resistividad está en unidades de $\Omega \cdot m$ (resultante de $\Omega \cdot m^2/m$ ($\Omega \cdot \text{área}/\text{longitud}$)). Cuando se divide por el espesor de la lámina (m), las unidades son el término "(m/m)" cancela, pero representa una situación especial "cuadrada" que produce una respuesta en ohmios. Por lo tanto, la resistencia de la lámina se mide en ohmios por cuadrado ($\Omega/\text{cuadrado}$ u $\text{Ohm}/\text{cuad.}$). La resistencia de la lámina se puede utilizar para evaluar las propiedades antiestáticas.

35 La expresión "resistencia a la abrasión", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la capacidad de una superficie para resistir el desgaste por roce o fricción.

40 El término -alquilo (C_1-C_n) (donde n es, por ejemplo, 30, 15 o 6) se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada saturada que contiene de 1 a n (por ejemplo, 30, 15 o 6) átomos de carbono y sólo enlaces sencillos. Los ejemplos no limitantes de grupos -alquilo (C_1-C_n) incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *tert*-butilo, pentilo o hexilo. El término "-O-alquilo(C_1-C_n)" se refiere a un grupo alquilo, donde la parte alquilo es como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de grupos -O-alquilo(C_1-C_n) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi o isobutoxi.

45 El término -cicloalquilo (C_3-C_{10}) se refiere a un sistema de anillos carbocíclico saturado que puede ser monocíclico o bicíclico y que contiene de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano o ciclooctano.

Un sustituyente halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

50 Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo funcional reactivo" se refiere a un grupo funcional que puede reaccionar en condiciones apropiadas para formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que no son parte del grupo funcional reactivo, es decir, los grupos funcionales presentes en la superficie del material disipador de estática. La expresión "grupo hidrolizable" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo funcional reactivo como se ha definido previamente que puede descomponerse o sufrir hidrólisis en presencia de agua.

60 La expresión "dos o más grupos funcionales reactivos" significa que la fracción inorgánica u orgánica puede tener dos o más, preferiblemente con 2, 3 o 4 grupos funcionales reactivos. Para los fines de la invención, la temperatura ambiente es de 20-25 °C.

Materiales disipadores de estática modificados

Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere a un material disipador de estática modificado, que comprende a) un material disipador de estática y b) una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos como se definen en el presente documento, donde las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática. En una realización, 5 opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática modificado consiste en a) un material disipador de estática y b) una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos como se definen en el presente documento.

10 Los materiales disipadores de estática modificados de la presente invención, particularmente arcillas, se pueden preparar funcionalizando materiales disipadores de estática no modificados con ciertas fracciones orgánicas o inorgánicas.

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática a) (es decir, el material no modificado) 15 tiene una resistencia laminar igual o inferior a 10^{12} Ohm/cuad. medido por el método de Van der Pauw cuando se aplica a un sustrato. Más particularmente, tiene una resistencia laminar de 10^5 a 10^{10} Ohm/cuad., más particularmente de 10^7 a 10^9 Ohm/cuad., medido por el método de Van der Pauw.

20 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en una arcilla, un óxido metálico, un metal, negro de humo (*carbon black*), grafito y grafeno.

Algunos ejemplos de óxidos metálicos que pueden usarse como material disipador de estática incluyen, sin 25 limitación, óxido de hierro, óxido de titanio, dióxido de estaño, óxido de cinc, polvo de dióxido de estaño dopado con antimonio, óxido de estaño dopado con tantalio, niobio o fósforo.

Algunos ejemplos de metales que pueden usarse como material disipador de estática incluyen, entre otros, oro, 30 plata, cobre, níquel, cromo, paladio, aluminio, wolframio, molibdeno o platino.

Más particularmente, el material disipador de estática es una arcilla. Por lo tanto, la invención también se refiere a una arcilla modificada que comprende:

- a) una arcilla y
- 35 b) una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi,

donde las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente a la arcilla.

40 En concreto, la arcilla a) tiene una resistencia laminar igual o inferior a 10^{12} Ohm/cuadrado medido por el método de Van der Pauw cuando se aplica a un sustrato. En concreto, el material disipador de estática modificado tiene un ángulo de contacto estático con el agua de 50 a 130° medido mediante el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato.

45 En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática a través de un enlace -O-Si-. En concreto, el negro de humo, el 50 grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas 55 químicamente al material disipador de estática a través de un enlace -O-P-. En concreto, el negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo 60 que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática a través de un enlace -O-C-, más particularmente un -O-C(O)-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática a través de un enlace -O-C-, más particularmente un -O-CH₂-C(OH)-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática es metal y las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática a través de un enlace metal-S. Más particularmente, el metal se selecciona entre el grupo que consiste en oro y plata.

Arcillas

Las arcillas son silicatos minerales que tienen grupos hidroxilo accesibles que pueden ser reemplazados por compuestos inorgánicos u orgánicos que tienen grupos funcionales reactivos.

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la arcilla es una arcilla natural o sintética, más particularmente una arcilla sintética.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la arcilla es una nanoarcilla.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la arcilla se selecciona entre el grupo que consiste en laponitas, esmectitas, montmorillonitas, bentonitas, caolinitas, hectoritas y halloysitas, más particularmente la arcilla es una esmectita, aún más particularmente es una laponita.

Las laponitas tienen una estructura y composición muy parecidas a la hectorita, mineral arcilloso natural. Las laponitas son silicatos de magnesio hidratados en capas que pertenecen a la familia de los filosilicatos (2:1). Están formadas por láminas de óxido de magnesio coordinado octaédricamente intercaladas entre dos láminas paralelas de sílice coordinada tetraédricamente (Figura 1a). Las laponitas suelen tener la siguiente fórmula de celda unitaria (fórmula empírica): Na_{0,7}Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3}O₂₀(OH)₄.

En agua, la laponita forma una dispersión coloidal de partículas en forma de disco cargadas que tienen un diámetro de aproximadamente 25 nm y un espesor de aproximadamente 1 nm con cargas negativas en las caras y cargas positivas en los bordes (Figura 1b).

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática está en forma de partículas en forma de disco, más particularmente que tiene un diámetro de 10 a 50 nm y un espesor de 0,5 a 2 nm, aún más particularmente con cargas negativas en las caras y cargas positivas en los bordes.

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la arcilla tiene una fórmula de celda unitaria de Na_{0,7}Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3}O₂₀(OH)₄.

Las laponitas son vendidas por Rockwood Additives. Los ejemplos no limitantes de laponitas comercializadas que pueden usarse en la presente invención incluyen Laponite XLG[®], Laponite RDS[®], Laponite JS[®] y Laponite RD[®]. En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la arcilla es Laponite XLG[®].

Fracciones inorgánicas y orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos

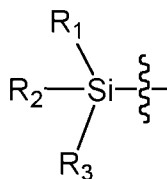
Como se ha mencionado anteriormente, el material disipador de estática modificado de la presente invención, particularmente una arcilla, comprende una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen uno o más grupos funcionales reactivos que están unidos químicamente al material disipador de estática. Cuando el material disipador de estática es una arcilla, las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente a la arcilla. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, los grupos funcionales reactivos son grupos funcionales que son capaces de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del material disipador de

- estática. Más particularmente, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del material disipador de estática. En una realización más particular, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del material disipador de estática a través de al menos uno de sus grupos funcionales reactivos.
- 5 En otra realización más particular, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del material disipador de estática a través de solo uno de sus grupos funcionales reactivos.
- 10 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, los grupos funcionales reactivos son grupos funcionales que son capaces de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del sustrato al que se aplica el recubrimiento. Más particularmente, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del sustrato al que se aplica el recubrimiento.
- 15 En una realización más particular, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del sustrato al que se aplica el recubrimiento a través de al menos uno de sus grupos funcionales reactivos. En otra realización más particular, cada una de las fracciones inorgánicas u orgánicas es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del sustrato al que se aplica el recubrimiento a través de uno de sus grupos funcionales reactivos.
- 20

De acuerdo con una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones inorgánicas u orgánicas comprenden uno o más átomos de flúor.

- 25 Los grupos funcionales reactivos de las fracciones inorgánicas u orgánicas se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol (-SH), un grupo carboxilo y un grupo epoxi.
- 30 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, los grupos funcionales reactivos son grupos hidrolizables, más particularmente los grupos hidrolizables se seleccionan entre el grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo y un grupo carboxilo.
- 35 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones inorgánicas u orgánicas tienen dos grupos funcionales reactivos, más particularmente, uno de los dos grupos funcionales reactivos está unido al material disipador de estática, y el otro está colocado al final del resto (es decir, lejos de la superficie del material disipador de estática), y es capaz de formar un enlace químico con un átomo o grupo de átomos que están presentes en la superficie del sustrato al que se aplica el recubrimiento.
- 40

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el grupo sililo tiene la fórmula:

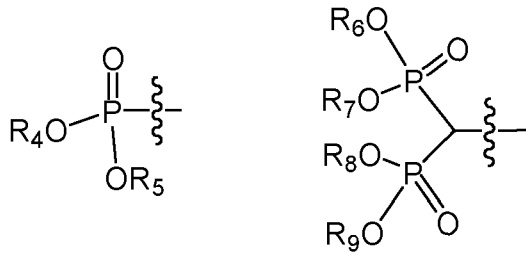


- 45 donde R₁-R₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, -alquilo (C₁-C₃₀) y -O-alquilo (C₁-C₃₀), con la condición de que al menos uno de R₁-R₃ es hidroxilo o -O-alquilo (C₁-C₃₀). Más particularmente, R₁-R₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, -alquilo (C₁-C₁₅) y -O-alquilo (C₁-C₁₅), con la condición de que al menos uno de R₁-R₃ es hidroxilo o -O-alquilo (C₁-C₁₅). Incluso más particularmente, R₁-R₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, -alquilo (C₁-C₆) y -O-alquilo (C₁-C₆), con la condición de que al menos uno de R₁-R₃ es hidroxilo o -O-alquilo (C₁-C₆).
- 50
- 55 Los grupos R₁-R₃ pueden ser iguales o diferentes. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, R₁-R₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno; y -(O)alquilo (C₁-C₃₀), más particularmente -O-alquilo

(C₁-C₁₅) y aún más particularmente -O-alquilo (C₁-C₆). En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, R₁-R₃ son iguales y son halógeno o -O-alquilo (C₁-C₃₀). Más particularmente, R₁-R₃ son iguales y son -O-alquilo (C₁-C₃₀), aún más particularmente -O-alquilo (C₁-C₁₅), y aún más particularmente -O-alquilo (C₁-C₆).

5

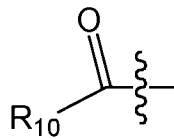
En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, los grupos fosfonilo y bifosfonilo tienen las fórmulas:



10

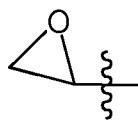
respectivamente, donde R₄-R₉ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo (C₁-C₃₀). Los grupos R₄-R₅ o R₆-R₉ pueden ser iguales o diferentes. Más particularmente, -alquilo (C₁-C₃₀) en R₄-R₉ es -alquilo (C₁-C₁₅) y aún más particularmente -alquilo (C₁-C₆).

15 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el grupo carboxilo tiene la fórmula:



20 donde R₁₀ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidroxilo, halógeno y -O-alquilo (C₁-C₃₀). Más particularmente, -O-alquilo (C₁-C₃₀) en R₁₀ es -O-alquilo (C₁-C₁₅) y aún más particularmente -O-alquilo (C₁-C₆).

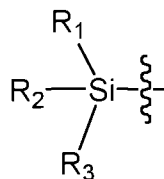
25 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el grupo epoxi tiene la fórmula:



y puede estar no sustituido u opcionalmente sustituido en cualquier átomo de carbono del epoxi.

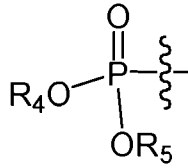
30

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, cada grupo funcional reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo sililo de la fórmula:

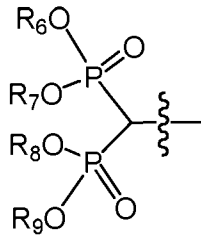


35

un grupo fosfonilo de la fórmula:

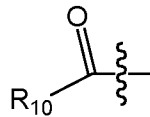


un grupo bifosfonilo de la fórmula:



5

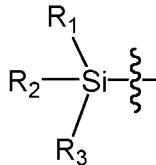
un tiol (-SH);
un grupo carboxilo de la fórmula:



10

y un grupo epoxi;
donde R₁-R₁₀ son independientes como se ha definido anteriormente.

15 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, al menos uno de los grupos funcionales reactivos y particularmente cada uno de los grupos funcionales reactivos, tiene la fórmula:



20

donde R₁-R₃ son independientemente como se ha definido anteriormente, más particularmente R₁-R₃ se seleccionan entre metoxi, etoxi, propoxi y cloro, y aún más particularmente son etoxi.

25 Las fracciones que tienen grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, pueden ser fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen un peso molecular alto o bajo. Pueden ser moléculas discretas o polímeros.

30 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, tienen un peso molecular (Pm) igual o inferior a 50000 g/mol.

35 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, son inorgánicas. En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen grupos funcionales, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, son orgánicas.

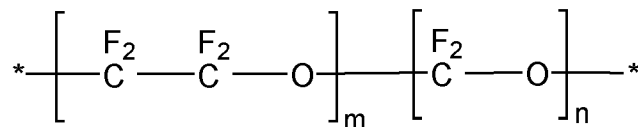
En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, comprenden una cadena de carbono que comprende al menos una fracciones $-(CR_{14}R_{15})-$ donde R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H y F. Más particularmente, al menos uno de R_{14} o R_{15} es F.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, comprenden una cadena de carbono que comprende al menos una fracciones $-(CR_{14}R_{15})-O-$ donde R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H y F. Más particularmente, al menos uno de R_{14} o R_{15} es F.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones que tienen dos o más grupos funcionales reactivos, en particular, las fracciones que comprenden uno o más átomos de flúor, son fracciones poliméricas, más particularmente fracciones fluoropoliméricas e incluso más particularmente fracciones de perfluoropoliéter.

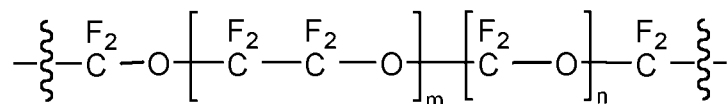
Para los fines de la invención, un fluoropolímero es un polímero a base de fluorocarbono con múltiples enlaces carbono-flúor. Los perfluoropoliéteres (PFPE) son una clase de polímeros que consisten en átomos de carbono, oxígeno y flúor. La estructura molecular puede ser ramificada, lineal o una combinación de los mismos dependiendo de las propiedades físicas deseadas. Los PFPE suelen tener pesos moleculares de 500 a 100.000 g/mol.

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones de perfluoropoliéter comprenden la unidad repetitiva de la fórmula $-(C_xF_{2x}O)_y-$, donde x es un valor de 1 a 6 e y es un valor de 2 a 500. Más particularmente, las fracciones de perfluoropoliéter comprenden una unidad repetitiva de la fórmula:



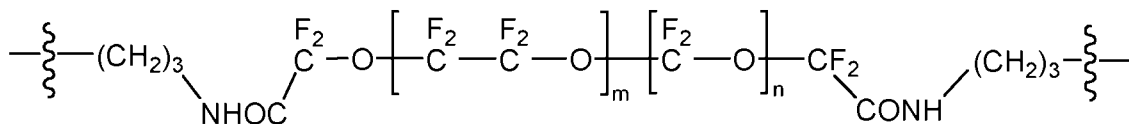
donde m es de 0 a 500 y n es de 0 a 500, con la condición de que cuando uno de m o n es 0, el otro de m o n es distinto de 0.

En una realización más particular, las fracciones de perfluoropoliéter comprenden la siguiente fórmula:



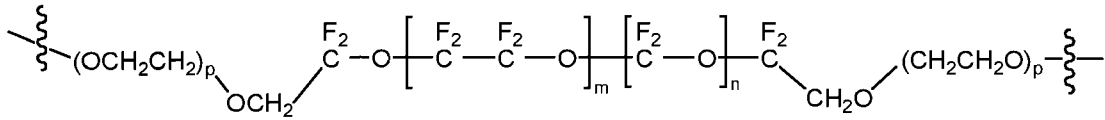
donde m y n son como se ha definido anteriormente.

En una realización más particular, las fracciones de perfluoropoliéter comprenden la siguiente fórmula:



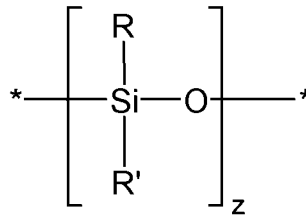
donde m es de 100 a 400 y n es de 100 a 400, y cada uno de los extremos del polímero está unido a un grupo funcional reactivo como se define en el presente documento. En otra realización aún más particular, m + n es un valor de 9-13 y m/n es 1-2. En otra realización más particular, m + n es 40 y m/n es 0,5-2.

En otra realización más particular, las fracciones de perfluoropoliéter comprenden la siguiente fórmula:



donde m y n son como se ha definido previamente y p es de 1 a 20.

- 5 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto que tiene dos o más grupos funcionales reactivos es un polímero de silicona, más particularmente, un polímero de silicona que comprende una unidad repetitiva de la fórmula:

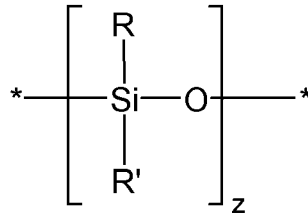


10

donde R y R' independientemente son -alquilo (C₁-C₃₀) o -cicloalquilo (C₃-C₁₀) y z es un valor de 10 a 50.000.

- 15 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, las fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos o más grupos funcionales reactivos comprenden una cadena de carbono que comprende al menos una fracciones - (CR₁₂R₁₃)- donde R₁₂ y R₁₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H y F, más particularmente donde al menos uno de R₁₂ o R₁₅ es F, o un polímero de silicona que comprende una unidad repetitiva de la fórmula:

20



donde R y R' son como se ha definido previamente.

- 25 Como se ha mencionado anteriormente, las fracciones de compuestos orgánicos e inorgánicos están unidas químicamente al material disipador de estática. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática modificado se puede obtener injertando químicamente un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, al material disipador de estática, a través de al menos uno de los grupos
- 30 funcionales reactivos y los grupos funcionales presentes en la superficie del material disipador de estática. En el caso de una arcilla, la arcilla modificada se puede obtener injertando químicamente un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, a la arcilla a través de al menos uno de los grupos funcionales reactivos y los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la arcilla. Los dos o más grupos funcionales reactivos del compuesto inorgánico u orgánico se seleccionan entre el grupo que consiste en un grupo sililo, un
- 35 grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi, como se define en el presente documento.

En el caso de una arcilla, cuando el grupo funcional reactivo que reacciona con la arcilla es un grupo sililo, el enlace químico formado entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico es un enlace -O-Si-.

- 40 Cuando el grupo funcional reactivo que reacciona con la arcilla es un grupo fosfonilo o un grupo bifosfonilo, el enlace químico formado entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico es un enlace -O-P-. Cuando el grupo funcional reactivo que reacciona con la arcilla es un grupo carboxilo o un grupo epoxi, el enlace químico formado es un enlace -O-C-. Por consiguiente, en una realización, las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas al material disipador de estática a través de los enlaces químicos -O-Si-, -O-P-, metal-S- u -O-C-. Más

particularmente, las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas al material disipador de estática, particularmente una arcilla, a través de enlaces químicos -O-Si-.

5 En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y el grupo funcional reactivo comprende un grupo sililo, en particular un grupo sililo que está unido al material disipador de estática a través de un enlace -O-Si-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

10

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y el grupo funcional reactivo comprende un grupo fosfonilo, en particular un grupo fosfonilo que está unido al material disipador de estática a través de un enlace -O-P-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

20 La interacción entre un material disipador de estática seleccionado entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno y un bifosfonato se pueden llevar a cabo en condiciones de reacción bien conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, como se describen en Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2020, 31(11), 1-13).

25 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y el grupo funcional reactivo comprende un grupo carboxilo, en particular un grupo carboxilo que está unido al material disipador de estática a través de un enlace -O-C-, más particularmente un -O-C(O)-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

30 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno, y el grupo funcional reactivo comprende un grupo epoxi, en particular un grupo carboxilo que está unido al material disipador de estática a través de un enlace -O-C-, más particularmente un -O-CH₂-C(OH)-. En concreto, negro de humo, el grafito y el grafeno son negro de humo oxidado, grafito oxidado y grafeno oxidado, respectivamente.

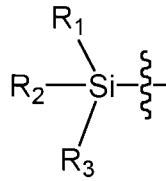
40 La reacción entre un material disipador de estática seleccionado del grupo que consiste en arcilla, negro de humo, grafito y grafeno con un epóxido se pueden llevar a cabo en condiciones de reacción bien conocidas en la técnica, tal como, por ejemplo, las descritas en Current Organic Chemistry 2013, 17(9), 900-912.

La oxidación de negro de humo, grafito y grafeno se pueden realizar con un tratamiento ácido tal como HNO₃, un tratamiento térmico o plasma.

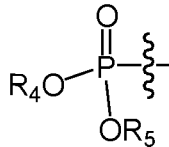
45 En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática es metal y el grupo funcional reactivo comprende un grupo tiol, en particular un grupo tiol que está unido al material disipador de estática a través de un enlace metal-S. Más particularmente, el metal se selecciona entre el grupo que consiste en oro y plata.

50 En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto inorgánico u orgánico usado para funcionalizar los materiales disipadores de estática tiene dos grupos funcionales reactivos como se ha definido anteriormente. En una realización más particular, los dos grupos funcionales reactivos se colocan cada uno en un extremo del compuesto. En otra realización más particular, los dos grupos funcionales reactivos son iguales.

55 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, cada grupo funcional reactivo del compuesto inorgánico u orgánico usado para funcionalizar los materiales disipadores de estática se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo sililo de fórmula:

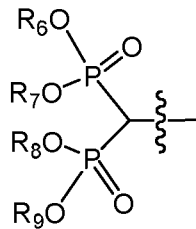


un grupo fosfonilo de la fórmula:



5

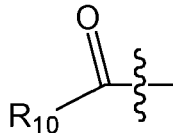
un grupo bifosfonilo de la fórmula:



10

un tiol (-SH);

un grupo carboxilo de la fórmula:

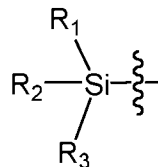


15

y un grupo epoxi;

donde R₁-R₁₀ son independientes como se ha definido anteriormente.

20 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, los grupos funcionales reactivos del compuesto inorgánico u orgánico, en particular que comprende uno o más átomos de flúor, utilizado para funcionalizar los materiales disipadores de estática, particularmente dos grupos funcionales reactivos, y más particularmente dos grupos funcionales reactivos colocados cada uno en un extremo del compuesto, tienen la fórmula:

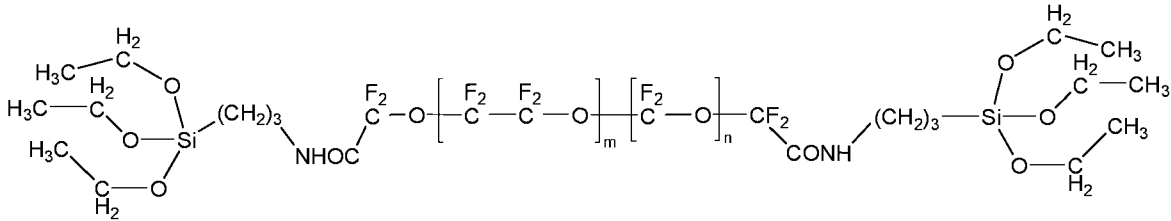


25

donde R₁-R₃ son independientes como se ha definido anteriormente.

30 Otras realizaciones indicadas anteriormente para las fracciones inorgánicas u orgánicas también se aplican a los compuestos inorgánicos u orgánicos.

En una realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto inorgánico u orgánico utilizado para funcionalizar los materiales disipadores de estática es un perfluoropolíeter que tiene la fórmula:



donde m es de 100 a 400 y n es de 100 a 400.

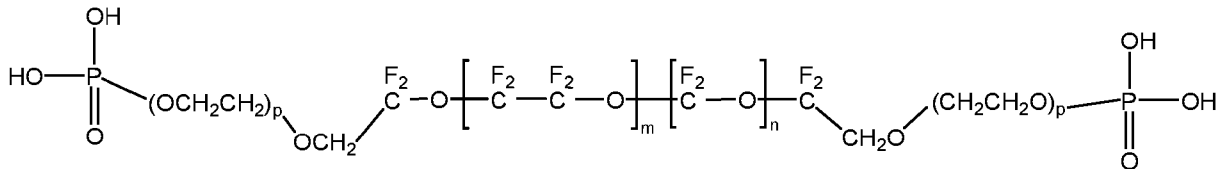
5

El polímero anterior está disponible comercialmente con el nombre Fluorolink® S10 (Solvay Solexis).

En otra realización de la invención, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto inorgánico u orgánico utilizado para

10

funcionalizar los materiales disipadores de estática es un perfluoropolíéter que tiene la fórmula:



donde m, n y p son como se ha definido previamente.

15

El polímero anterior está disponible comercialmente con el nombre Fluorolink® P54 (Solvay Solexis).

Materiales disipadores de estática modificados

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, los materiales disipadores de estática de la invención se producen funcionalizando materiales disipadores de estática no modificados, con ciertos compuestos inorgánicos u orgánicos a través de grupos funcionales reactivos contenidos en estos compuestos mediante métodos bien conocidos en la técnica. El experto podrá determinar en cada caso el tipo de reacción a utilizar en función de los materiales disipadores de estática y del compuesto funcionalizante inorgánico u orgánico.

25

Los grupos funcionales reactivos (al menos dos y particularmente cada uno colocado en un extremo de la molécula) sirven tanto para anclar el compuesto al material disipador de estática como al sustrato cuando este último está recubierto mejorando así su adhesión al sustrato. Para los fines de la invención, el término "funcionalización" o "modificación" se refiere al % en peso/peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto a los materiales disipadores de estática. El grado de funcionalización puede medirse mediante análisis termogravimétrico (TGA).

30

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto al peso del material disipador de estática, en particular la arcilla, es al menos el 3 % (es decir, una funcionalización del 3 %) o al menos el 5 % (es decir, una funcionalización del 5 %), medido mediante análisis gravimétrico térmico. Más particularmente, el peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto al peso del material disipador de estática es de aproximadamente el 3 %, aproximadamente el 12 %, aproximadamente el 25 %, aproximadamente el 41 % o aproximadamente el 48 % medido mediante análisis gravimétrico térmico.

35

40 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto al peso del material disipador de estática, en particular la arcilla, es del 5 % al 100 %, del 5 % al 75 %, del 10 % al 65 %, del 35 al 65 %, del 35 al 50 % y aún más particularmente de aproximadamente el 41 %.

45 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el material disipador de estática modificado tiene un ángulo de contacto estático del agua de 50° a 130°, más particularmente de 60° a 120° y aún más particularmente alrededor de 114°, medido por el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato.

Composiciones de recubrimiento

- Los materiales disipadores de estática modificados de la presente invención se pueden formular en composiciones de recubrimiento para proteger diversos sustratos. Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden el material disipador de estática modificado como se define en el presente documento y uno o más vehículos o aditivos. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento consiste en el material disipador de estática modificado como se define en el presente documento y uno o más vehículos o aditivos.
- Ejemplos no limitantes de aditivos incluyen pigmentos, agentes de protección UV, agentes antimicrobianos, aditivos mejorados mecánicos, agentes antiincrustantes, agentes humectantes, agentes espesantes, agentes endurecedores, agentes endurecedores, plastificantes y estabilizantes.
- En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento es una dispersión del material disipador de estática modificado en un disolvente. Se puede utilizar cualquier disolvente siempre que sea capaz de dispersar material disipador de estática modificado. En una realización más particular, el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en un alcohol (C₁-C₆), agua y mezclas de los mismos. En otra realización particular, la composición contiene el material disipador de estática modificado en una cantidad del 0,1 al 50 %, más particularmente del 0,5 al 25 %, aún más particularmente del 1 al 5 %, en peso con respecto al peso total de la composición.
- También forma parte de la invención un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento que comprende el material disipador de estática modificado como se definió anteriormente que comprende dispersar el material disipador de estática modificado en un disolvente adecuado, en particular utilizando los disolventes y las cantidades definidas anteriormente y opcionalmente añadiendo uno o más aditivos.
- En una realización particular, la invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento como se ha definido anteriormente, que comprende:
- a) proporcionar una dispersión del material disipador de estática no modificado en un disolvente;
 - b) añadir un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada uno independientemente entre el grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi para formar un enlace químico entre el material disipador de estática y el compuesto orgánico e inorgánico; y
 - c) dispersar el material disipador de estática modificado en un disolvente adecuado y opcionalmente añadir uno o más aditivos.
- La baja afinidad por los líquidos de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, es decir, su capacidad de repelencia a líquidos, se ilustra en la figura 3A. Como puede observarse, los ángulos de contacto mostrados para el sustrato recubierto con los materiales disipadores de estática modificados de la invención son significativamente mayores que los mostrados para el sustrato no recubierto.
- En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene un ángulo de contacto estático del agua de 50 a 130°, más particularmente de 60° a 120° y aún más particularmente alrededor de 114°, medido por el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato.
- En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene un ángulo de contacto estático de hexadecano de 30° a 80°, más particularmente de 35° a 70° y aún más particularmente alrededor de 67°, medido por el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato.
- Las composiciones de la invención también muestran repelencia a sólidos (polvo), es decir, propiedades antiestáticas, como se muestra en la figura 3b y la figura 4. Las fuerzas electrostáticas inducen la adhesión de partículas de polvo sobre materiales dieléctricos que representan una fuente importante de contaminación superficial. La presencia de materiales antiestáticos en superficies sólidas puede conducir a la reducción de la acumulación de carga electrostática, disminuyendo la interacción entre las partículas contaminantes y la superficie del material y, por lo tanto, reduciendo la deposición de partículas de polvo. Como puede verse en la figura 4, la resistencia laminar del sustrato disminuye cuando se utilizan los recubrimientos de la invención.

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene una energía libre superficial de 5 a 50 mN/m, más particularmente de 7 a 30 mN/m, y aún más particularmente alrededor de 11 mN/m, medido por el modelo de Fowkes cuando se aplica a un sustrato.

5

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene una resistencia laminar de $1,0 \cdot 10^7$ a $2,0 \cdot 10^9$ Ohm/cuad., más particularmente de $5,0 \cdot 10^7$ a $1,0 \cdot 10^9$ Ohm/cuad., y más particularmente de aproximadamente $8,2 \cdot 10^8$ Ohm/cuad., medido por el método de Van der Pauw cuando se aplica a un sustrato.

10

Uno de los requisitos más demandados para la aplicación práctica de los recubrimientos es su resistencia mecánica. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene un ángulo de contacto estático con el agua, medido mediante el método de ajuste de Laplace-Young, que no varía más de/varía menos del 10 %, más concretamente menos del 7 %, antes y después de 50 ciclos de abrasión cuando se aplica a un sustrato.

15

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición de recubrimiento tiene un espesor de recubrimiento medido mediante micrografías FESEM que no varía más de/varía menos del 10 %, más concretamente menos del 5 %, antes y después de 50 ciclos de abrasión cuando se aplica a un sustrato.

20

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la composición del recubrimiento es transparente, es decir, la transmitancia (%) en la región visible (aprox. 380 - 750 nm) es superior a aproximadamente el 80 %.

25

Proceso para la preparación de materiales disipadores de estática modificados y composiciones de los mismos

Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación del material disipador de estática modificado como se ha definido anteriormente. Este proceso comprende las siguientes etapas:

30

- a) proporcionar una dispersión del material disipador de estática no modificado en un disolvente; y
- b) añadir un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada uno independientemente entre el grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi para formar un enlace químico entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico.

35

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, la etapa a) se lleva a cabo añadiendo el material disipador de estática no modificado en pequeñas cantidades, en particular en agitación hasta su completa dispersión, más particularmente en agitación durante un período de 30 min a 24 h.

40

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto inorgánico u orgánico utilizado en la etapa b) se incorpora lentamente a la dispersión de la etapa a).

45

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos se añade como una solución. Más particularmente, el disolvente de la solución que contiene un compuesto inorgánico u orgánico usado en la etapa b) es un alcohol (C_1-C_6), tales como etanol o isopropanol, más particularmente isopropanol.

50

La reacción puede tener lugar a temperatura ambiente o mediante calentamiento. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, después de la etapa b) la mezcla se calienta a una temperatura de 40 °C a 100 °C, más particularmente a una temperatura de aproximadamente 60 °C, aún más particularmente en agitación durante un período de tiempo de 30 min a 24 h.

55

Si se usa un exceso de compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos en la etapa b), el compuesto inorgánico u orgánico sin reaccionar se puede eliminar de la mezcla de reacción después de la etapa b).

60

Si se utiliza un disolvente en la etapa b), entonces el disolvente también se puede utilizar después de la etapa b).

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el proceso comprende además la etapa c) después de la etapa b) de eliminar el compuesto inorgánico u orgánico sin reaccionar. En una realización, la etapa c) se lleva a cabo mediante centrifugación, en particular a aproximadamente 3500 rpm durante un período de tiempo de 20 a 60 min, y
5 eliminando el sobrenadante.

Opcionalmente, después de la etapa b) o la etapa c), el material disipador de estática modificado obtenido se puede purificar redispersándolo en un disolvente adecuado y eliminando el disolvente junto con el compuesto inorgánico u orgánico sin reaccionar y el disolvente. En una realización, opcionalmente en combinación con una o más
10 características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el disolvente se selecciona entre alcohol (C₁-C₆), agua y mezclas de los mismos. Más particularmente, el disolvente es una mezcla de un alcohol y agua, aún más particularmente el alcohol (C₁-C₆) es isopropanol, y aún más particularmente, el disolvente es una mezcla de isopropanol y agua 1:1.

15 Además, la invención también se refiere al material disipador de estática modificado como se ha definido anteriormente, que se puede obtener injertando químicamente una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen dos grupos funcionales reactivos al material disipador de estática a través de uno de los grupos funcionales reactivos, donde cada grupo funcional reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que
20 consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi.

Más particularmente, la invención se refiere al material disipador de estática modificado como se ha definido anteriormente que se puede obtener mediante el proceso que comprende las etapas siguientes:

a) proporcionar una dispersión del material disipador de estática no modificado en un disolvente; y
25 b) añadir un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi para formar un enlace químico entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico.

30 La expresión material disipador de estática modificado "que se puede obtener por" se utiliza en el presente documento para definir el material disipador de estática modificado mediante su proceso de preparación y se refiere al producto que se puede obtener a través del proceso de preparación que comprende los pasos mencionados en el presente documento. Para los fines de la invención, las expresiones "que se puede obtener", "obtenido" y expresiones equivalentes similares se utilizan indistintamente y, en cualquier caso, la expresión "que se puede
35 obtener" abarca la expresión "obtenido/a".

Proceso para recubrir al menos parte de la superficie de un sustrato

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un proceso para recubrir al menos parte de la superficie de un
40 sustrato que comprende aplicar la composición de recubrimiento como se definió previamente a al menos parte de la superficie de un sustrato. Ejemplos no limitantes de sustratos que pueden recubrirse con las composiciones de recubrimiento de la invención incluyen, por ejemplo, vidrio, metal, aleación, polímero sintético, polímero natural, cerámica o similares.

45 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el proceso comprende formar una película, particularmente una película homogénea y continua, sobre al menos parte de la superficie del sustrato.

Estas películas se pueden preparar mediante métodos de recubrimiento convencionales tales como técnicas de
50 fundición, recubrimiento en barra, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla o recubrimiento por rotación.

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las diversas realizaciones descritas anteriormente o a continuación, el proceso comprende utilizar la técnica de recubrimiento en barra.

55 Después de aplicar el recubrimiento al sustrato, opcionalmente se puede realizar una etapa de curado final, particularmente a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 100 °C, más particularmente durante un período de tiempo de 0 min a 24 h.

60 Opcionalmente, antes de la deposición del recubrimiento, el sustrato puede limpiarse y/o activarse. Normalmente, la limpieza puede comprender una etapa de lavado usando jabón y enjuagando el sustrato con abundante agua. Además, los sustratos pueden sumergirse una vez o sucesivamente en un disolvente o en una mezcla de disolventes como agua, isopropanol, acetona o mezclas de los mismos, en particular con sonicación. La activación

del sustrato se utiliza con el objetivo de generar grupos hidroxilo en la superficie del sustrato propensos a promover enlaces químicos entre la superficie y los grupos reactivos (por ejemplo, grupos silanol) presentes en el compuesto inorgánico u orgánico. La activación se puede llevar a cabo sumergiendo un sustrato, en particular un sustrato limpio, en 10 % en peso de solución acuosa de NaOH en el caso de vidrio o tratándolo con plasma de oxígeno en el caso de PC o PVC.

Por lo tanto, en una realización particular, la invención se refiere a un proceso para recubrir al menos parte de la superficie de un sustrato, que comprende:

- 10 i) opcionalmente limpiar el sustrato como se ha definido anteriormente;
- ii) opcionalmente activar el sustrato como se ha definido anteriormente;
- iii) aplicar la composición de recubrimiento de la invención a al menos parte de la superficie del sustrato opcionalmente limpio y/o activado, en particular formando una película sobre al menos parte de la superficie del sustrato;
- 15 iv) opcionalmente secar el sustrato; y
- v) opcionalmente curar el recubrimiento, particularmente a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C durante un período de tiempo de 0 min a 24 h.

Un aspecto de la presente invención también se refiere al artículo de fabricación recubierto con la composición de recubrimiento como se ha definido anteriormente.

A lo largo de toda la descripción y en las reivindicaciones la palabra "comprenden" y variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas.

25 Adicionalmente, la palabra "comprende" abarca el caso de "consiste en". Objetos adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o pueden aprenderse poniendo en práctica la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

30 Ejemplos

Materiales y métodos

Las calidades de Laponite XLG de Rockwood Additives Ltd. fueron amablemente proporcionadas por Azelis y Comindex, respectivamente. La laponita es una arcilla sintética uniforme en forma de disco con diámetros de disco de 25 nm y espesores de 1 nm. Fluorolink S10 se adquirió de Acota. El isopropanol (99,5 %) se adquirió de Scharlab. Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada con una conductividad <1 µS. Los sustratos de vidrio con 1 mm de espesor se obtuvieron de Deltalab S.L. con referencia D100001 y se cortaron en cuadrados de 25 x 25 mm. Las láminas de policarbonato (PC) se adquirieron de sefar maissa y se cortaron en cuadrados de 25 x 25 mm.

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) de los sólidos se obtuvieron mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con un FTIR Jasco 4100, de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

45 El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en una termobalanza Q500 de TA Instruments. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C bajo un flujo de nitrógeno de 60 ml/min.

Las propiedades morfológicas de la película se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo ULTRA plus ZEISS (FE-SEM).

Se utilizaron tensiómetros ópticos KSV CAM 200 y Attension Theta Lite para determinar los ángulos de contacto estáticos y el SFE de las películas. Se colocaron gotículas de disolvente en un mínimo de tres áreas diferentes de cada superficie. Los ángulos de contacto estáticos se registraron utilizando el método de ajuste de Laplace-Young. 55 El SFE de los recubrimientos se calculó según el modelo de Fowkes utilizando agua y etilenglicol como líquidos polares y diyodometano como líquido no polar.

La resistencia laminar de las películas se midió en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente utilizando un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SC con una sonda de cuatro puntos.

60

Ejemplo 1: Funcionalización de Laponitas XLG con PFPE S10

La funcionalización de laponitas XLG (Lap.) se llevó a cabo injertando químicamente PFPE S10 en la superficie de Lap. Brevemente, en un matraz de fondo redondo de 100 ml se introdujeron 25 ml de agua desionizada y se añadió 1 g de Lap. en pequeñas cantidades con agitación enérgica hasta su completa dispersión. Después de agitar durante 1 h, se incorporó lentamente a la dispersión una solución de isopropanol (20 g) que contenía cantidades variables (0,05-1 g) de S10 para producir diferentes grados de funcionalización de S10-Lap. La mezcla se mantuvo en agitación y se sometió a reflujo a 60 °C durante la noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, el gel blanquecino obtenido se centrifugó a 3500 rpm durante 20 min. Se eliminó el sobrenadante y el gel se redispersó en una mezcla de agua/isopropanol (1/1) seguido de centrifugación dos veces para eliminar el material no unido. Posteriormente, el gel se redispersó en agua/isopropanol (1/1) para obtener 25 ml de dispersión de Lap. al 4 % (p/v).

El grado de funcionalización de las laponitas modificadas obtenidas medido por TGA se muestra en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Cantidad de S10 añadida a la laponita (% en peso)	Grado de funcionalización de las laponitas modificadas (% en peso)
5	3
25	12
50	25
75	41
100	48

Ejemplo 2 - Fabricación de recubrimientos

Antes de la deposición del recubrimiento, los sustratos de vidrio y PC se limpiaron y activaron. El proceso de limpieza implica una etapa de lavado con jabón y enjuagado con abundante agua. Después de esto, los sustratos de vidrio se sumergieron en agua desionizada, isopropanol y acetona sucesivamente con ultrasonidos durante 5 min cada uno. Se aplicó el mismo proceso a sustratos de PC sin la etapa de inmersión en acetona. Con el objetivo de generar grupos hidroxilo en la superficie del sustrato propensos a promover enlaces químicos entre la superficie y los grupos silanol presentes en las moléculas de PFPE, los sustratos limpios se activaron mediante inmersión en 10 % en peso de solución acuosa de NaOH en el caso de vidrio mientras que los de PC fueron tratados con plasma de oxígeno durante 5 min (40 kHz, 200 W).

- **Recubrimientos de laponita y de laponita funcionalizada con PFPE:** la dispersión de Lap. pura y las formulaciones que contienen diferentes proporciones de composición de S10/Lap (Ejemplo 1) se depositaron en ambos, sustratos de vidrio y PC mediante la técnica de recubrimiento en barra. Para la aplicación del recubrimiento se empleó una barra en espiral de alambre de 100 µm de tamaño en forma de carretera a temperatura ambiente y una velocidad de 50 mm/s. Se llevó a cabo una etapa de curado final a 80 °C durante 1 h.
- **Recubrimientos de PFPE S10:** El recubrimiento S10 se preparó mediante inmersión de sustratos de vidrio y PC en una solución de 0,2 % en peso de solución de isopropanol de S10 que contiene un 0,8 % en peso de agua y un 0,2 % en peso de ácido clorhídrico (10 %) durante 5 minutos. Después de esto, se realizó un proceso de curado térmico en dos etapas. En primer lugar, 15 minutos a 100 °C seguidos de 15 minutos adicionales a 150 °C.

Los recubrimientos se caracterizaron por ATR-FTIR y TGA (Figura 2b y c).

Propiedades de humectabilidad de los recubrimientos

Las propiedades de humectabilidad de las películas preparadas a partir de las formulaciones que contienen diferentes tasas de S10/Lap. se examinaron mediante mediciones del ángulo de contacto (CA) utilizando agua y hexadecano como líquidos sonda (Figura 3a). La adición de pequeñas cantidades de S10 (3 % en peso) a la formulación de Lap dio como resultado películas con un aumento significativo en las CA que evolucionaron de 29° a 63° para agua y de 2° a 41° para hexadecano. Estos valores continuaron creciendo notablemente al aumentar el contenido de S10 a 12 % en peso, alcanzaron 100° y 61° para agua y hexadecano, respectivamente. Por encima de esta cantidad de S10, los CA procedieron a aumentar ligeramente a medida que aumenta el contenido de S10, alcanzando 114° para agua y 67° para hexadecano usando la formulación con una tasa de S10/Lap. de 41 % en peso. Cabe señalar que los CA obtenidos para los recubrimientos preparados a partir de formulaciones que contienen tanto un 41 % en peso y un 48% en peso de S10 exhibieron propiedades humectantes muy similares a las observadas para el recubrimiento S10 puro que posee ángulos de contacto de agua y hexadecano de 116° y 68°, respectivamente. Este resultado corrobora la baja afinidad por los líquidos de las películas preparadas a partir de las formulaciones de la invención y por tanto, sus prometedoras capacidades de repelencia a líquidos.

Otro parámetro importante directamente relacionado con la interacción que establece una superficie con un líquido es la energía libre superficial (SFE) que se define por el modelo de Fowkes como la suma de su contribución polar y no polar (dispersiva). La Figura 3b muestra la energía libre superficial determinada para todos los recubrimientos según el modelo de Fowkes, así como, el aporte de sus componentes polares y dispersivos. El SFE del recubrimiento de Lap. prístina (62 mN/m) es casi el mismo que el del sustrato de vidrio (63 mN/m) debido a su composición química similar basada principalmente en SiO₂. Cuando se introdujo S10 en las formulaciones de Lap., el SFE disminuyó drásticamente mostrando valores que oscilaban entre 38 mN/m para la película preparada con una tasa de S10/Lap. de 3 % en peso a 11 mN/m para los recubrimientos con una tasa S10/Lap. superior a 25 % en peso. Por lo tanto, estos bajos valores de SFE determinados para las películas preparadas respaldan la débil interacción entre sus superficies y líquidos de diferente naturaleza (con una tensión superficial superior a 11 mN/m). En cuanto a los componentes polares y no polares del SFE, ambos exhibieron la misma tendencia, disminuyendo a medida que aumenta el contenido de S10. Sin embargo, debe observarse, que para los recubrimientos preparados a partir de formulaciones con índices S10/Lap. superiores al 25 %, la contribución polar fue extremadamente baja en comparación con la dispersiva. Por consiguiente, se espera que casi no existan interacciones entre las películas preparadas y los líquidos polares.

Propiedades antiestáticas de los recubrimientos

Para verificar el efecto antiestático de Lap. en los recubrimientos desarrollados que contienen diferentes cantidades de S10, se midió la resistencia de sus láminas mediante el método de Van der Pauw (Figura 4). El sustrato de vidrio utilizado como referencia tenía una resistencia laminar en el rango de 10^{10} Ω/cuadrado que se redujo en cuatro órdenes de magnitud mediante la deposición de una película de Lap. pura. Respecto a los recubrimientos preparados a partir de formulaciones que contienen Lap. funcionalizada, la resistencia de la lámina aumenta al aumentar la velocidad de S10/Lap. alcanzando valores que van desde 10^7 a 10^9 Ω/cuadrado y por tanto preservando el comportamiento antiestático. Por el contrario, la película de S10 pura mostró un valor de resistencia (en el intervalo de 10^{12} Ω/cuadrado) significativamente superior a los observados tanto para los recubrimientos de Lap. pura como para los recubrimientos Lap. funcionalizada. Este resultado pone de relieve que las propiedades antiestáticas del Lap se incorporaron con éxito en las películas omnifóbicas dando lugar a superficies multifuncionales prometedoras.

Rendimiento de autolimpieza de los recubrimientos

Para verificar el rendimiento de autolimpieza de los recubrimientos de la invención se evaluó su capacidad para repeler líquidos. Se seleccionó la formulación con una tasa S10/Lap. del 41 % en peso. Se utilizaron agua y aceite de oliva como líquidos contaminantes representativos polares y no polares, respectivamente. La prueba de repelencia a líquidos se realizó de dos maneras. El primero implicó la deposición de gotículas de agua sobre la superficie de las muestras previamente inclinadas alrededor de 20°.

Como se puede ver en la figura 5, las gotículas rodaron fácilmente sobre las superficies recubiertas sin dejar ningún rastro. Por el contrario, las gotículas colocadas sobre muestras no tratadas se deslizaron a lo largo de las superficies dejando marcas profundas en sus caminos. El segundo consistió en la inmersión de la muestra en un tanque que contenía agua teñida de metileno. Es de destacar que la muestra recubierta permaneció absolutamente limpia después del proceso de inmersión. Por el contrario, el sustrato sin tratar dejó el tanque completamente cubierto por el líquido contaminante.

Una vez demostradas las capacidades de repelencia a líquidos del recubrimiento de la invención, se evaluó la adhesión de partículas de negro de humo que actúan como agente incrustante sólido (Figura 6). El recubrimiento con la tasa de S10/Lap. del 41 % en peso se colocó verticalmente unido a la pared interior de un recipiente cerrado que contenía polvo de negro de humo (Figura 6). A continuación, se aplicó una corriente de aire durante 10 segundos generando una nube de negro de humo. El sustrato de PC y PC recubierto con ambos, Lap. prístina y S10 pura también se incluyeron en el ensayo con fines comparativos (Figura 6b). Después de la prueba de repelencia al polvo, se obtuvieron superficies polvorosas como se muestra en la Figura 6c. Las fotografías revelan que se adhirió polvo de negro de humo a las cuatro muestras analizadas. Sin embargo, la cantidad de partículas de polvo depositadas en películas que contienen Lap. (Lap prístina (ii) y Lap funcionalizada con una tasa de S10/Lap. del 41 % en peso (iii)) fue significativamente menor en comparación con las adheridas sobre sustrato de PC (i) y PC modificado con S10 (iv). Obsérvese que la energía libre superficial de los sustratos de PC recubiertos con ambos, la formulación del 41 % en peso de S10/Lap y S10 puro son casi iguales (alrededor de 11 mN/m) y, en consecuencia, la reducción observada en la adherencia del polvo de negro de humo se puede atribuir a efectos antiestáticos (sin la influencia de la energía libre superficial). Este resultado confirma el potencial de la película de la invención para mitigar la incrustación asociada con partículas de polvo como resultado de sus propiedades antiestáticas inducidas por la presencia de Lap.

Resistencia mecánica de la película de la invención

Para evaluar la robustez del recubrimiento desarrollado, se realizaron ensayos de abrasión por frotamiento con un crockmeter utilizando una toallita seca como agente abrasivo y aplicando una presión de 1 kPa. La influencia de la abrasión en el recubrimiento se controló mediante mediciones de CA en agua después de 2, 10, 20 y 50 ciclos de frotamiento. Tal como se muestra en la Tabla 2, el CA permanece casi constante después de 25 ciclos de abrasión, lo que demuestra que las propiedades del recubrimiento no empeoran por la acción de la abrasión. Además, se observa que el espesor del recubrimiento no sufrió ninguna alteración significativa al ser desgastado repetidamente como lo muestran las micrografías FESEM de sección transversal (Figura 7), lo que confirma la buena tolerancia a la abrasión mecánica del recubrimiento de S10/Lap. al 41 % en peso.

10

Tabla 2

Valores del ángulo de contacto con el agua antes y después de los ciclos de abrasión mecánica				
Número de ciclos de abrasión				
0	2	10	20	50
114°±1°	112°±1°	108°±1°	109°±2°	107°±2°

Los mismos ensayos de abrasión por frotamiento se realizaron con la película descrita en Fenero M. et al (2017) que consiste en una mezcla 7:3 de laponitas no modificadas y laponitas modificadas con un grado de funcionalización del 60 %. Como se muestra en las micrografías FESEM de sección transversal después de 5 ciclos de abrasión (Figura 8b), no se pudo observar ninguna película, lo que indica que la película no tiene buena resistencia mecánica.

15

Documentos citados

- 20 - Fenero M. et al, "Laponite-Based Surfaces with Holistic Self-Cleaning Functionality by Combining Antistatics and Omniphobicity", ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9, 44, págs. 39078-39085
- Hoorfar, M. *et al.*, "Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA)", Advances in colloid and interface science 2006, 121(1-3), 25-49.
- Van der Pauw L.J., "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", Philips Res. Rep 1958, 13(1), 1-9.
- 25 - Albano C. S., *et al.*, "Bisphosphonate-based surface biofunctionalization improves titanium biocompatibility", Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2020, 31(11), 1-13).
- Froimowicz, P., *et al.*, "Surface-functionalized particles: From their design and synthesis to materials science and bio-applications", Current Organic Chemistry 2013, 17(9), 900-912).

30

REIVINDICACIONES

1. Un material disipador de estática modificado que comprende:

- 5 a) un material disipador de estática que tenga una resistencia laminar igual o inferior a 10^{12} Ohm/cuad. medido por el método de Van der Pauw cuando se aplica a un sustrato y
 b) una pluralidad de fracciones inorgánicas u orgánicas que tienen al menos dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi,
 10 donde las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas químicamente al material disipador de estática; y el material disipador de estática modificado tiene un ángulo de contacto estático con el agua de 50° a 130° medido por el método de ajuste de Laplace-Young cuando se aplica a un sustrato.

2. El material disipador de estática modificado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material disipador de estática se selecciona entre el grupo que consiste en una arcilla, un óxido metálico, un metal, negro de humo, grafito y grafeno.

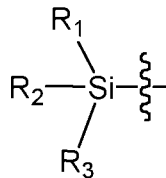
3. El material disipador de estática modificado de acuerdo con la reivindicación 2, donde el material disipador de estática es una arcilla.

4. El material disipador de estática modificado según la reivindicación 3, donde la arcilla es una laponita.

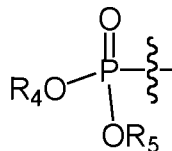
5. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto al peso del material disipador de estática es al menos el 5 % medido mediante análisis gravimétrico térmico.

6. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde las fracciones inorgánicas u orgánicas tienen un grupo funcional reactivo colocado al final de la fracción.

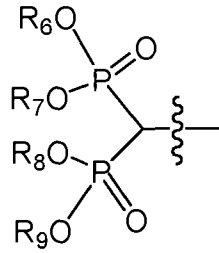
7. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde cada grupo funcional reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo sililo de la fórmula:



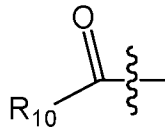
35 donde R_1 - R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, -alquilo (C_1 - C_{30}) y -O-alquilo (C_1 - C_{30}), con la condición de que al menos uno de R_1 - R_3 es hidroxilo o -O-alquilo (C_1 - C_{30}); un grupo fosfonilo de la fórmula:



40 donde R_4 - R_5 se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno y -alquilo (C_1 - C_{30}); un grupo bifosfonilo de la fórmula:

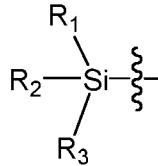


- 5 donde R₆-R₉ se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno y -alquilo (C₁-C₃₀); un tiol; un grupo carboxilo de la fórmula:



- 10 donde R₁₀ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y -O-alquilo (C₁-C₃₀); y un grupo epoxi.

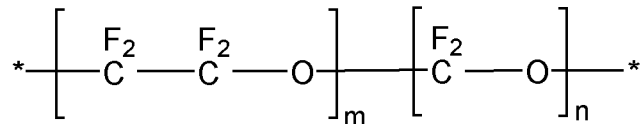
- 15 8. El material disipador de estática modificado de acuerdo con la reivindicación 7, donde cada grupo funcional reactivo tiene la fórmula:



- 20 donde R₁-R₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, -alquilo (C₁-C₃₀) y -O-alquilo (C₁-C₃₀), con la condición de que al menos uno de R₁-R₃ es hidroxilo o -O-alquilo (C₁-C₃₀).

9. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde las fracciones inorgánicas u orgánicas son fracciones de fluoropolímero.

- 25 10. El material disipador de estática modificado de acuerdo con la reivindicación 9, donde las fracciones de fluoropolímero son fracciones de perfluoropolíéter que comprenden la unidad repetitiva de fórmula:



- 30 donde m es de 0 a 500 y n es de 0 a 500, con la condición de que cuando uno de m o n es 0, el otro de m o n es distinto de 0.

- 35 11. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde las fracciones inorgánicas u orgánicas están unidas al material disipador de estática a través de enlaces químicos -O-Si-, -O-P-, metal-S- u -O-C-.

12. El material disipador de estática modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el peso de las fracciones inorgánicas u orgánicas con respecto al peso del material disipador de estática es del 35 al 50 % medido mediante análisis gravimétrico térmico.

13. Una composición de recubrimiento que comprende el material disipador de estática modificado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, y uno o más vehículos o aditivos.

14. Un proceso para la preparación del material disipador de estática modificado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar una dispersión del material disipador de estática no modificado en un disolvente; y
- b) añadir un compuesto inorgánico u orgánico que tiene dos o más grupos funcionales reactivos, seleccionándose cada grupo funcional reactivo independientemente del grupo que consiste en un grupo sililo, un grupo fosfonilo, un grupo bifosfonilo, tiol, un grupo carboxilo y un grupo epoxi para formar un enlace químico entre el material disipador de estática y el compuesto inorgánico u orgánico.

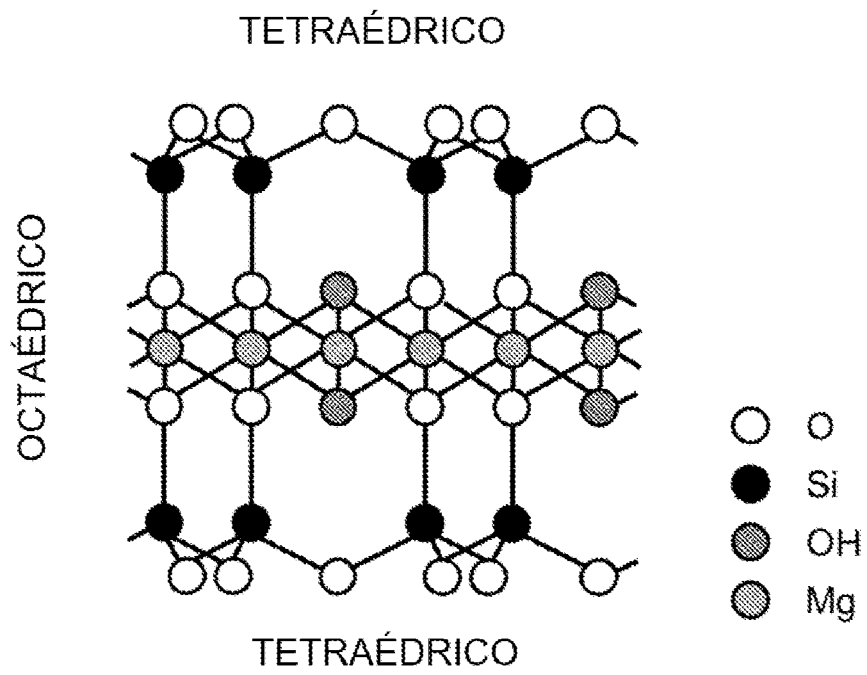
10

15. Un proceso para recubrir un sustrato que comprende aplicar una composición de recubrimiento como se define en la reivindicación 13 a al menos parte de la superficie de un sustrato.

15

16. Un artículo de fabricación recubierto con la composición de recubrimiento como se define en la reivindicación 13.

a)



b)

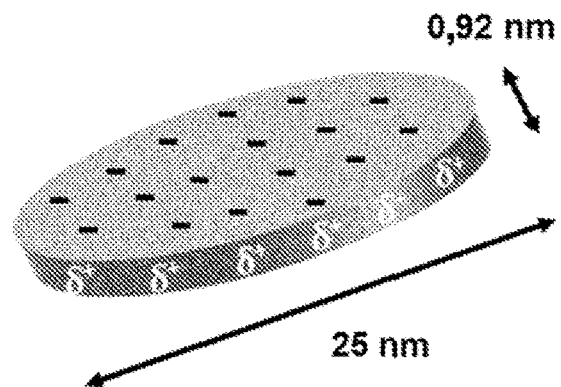
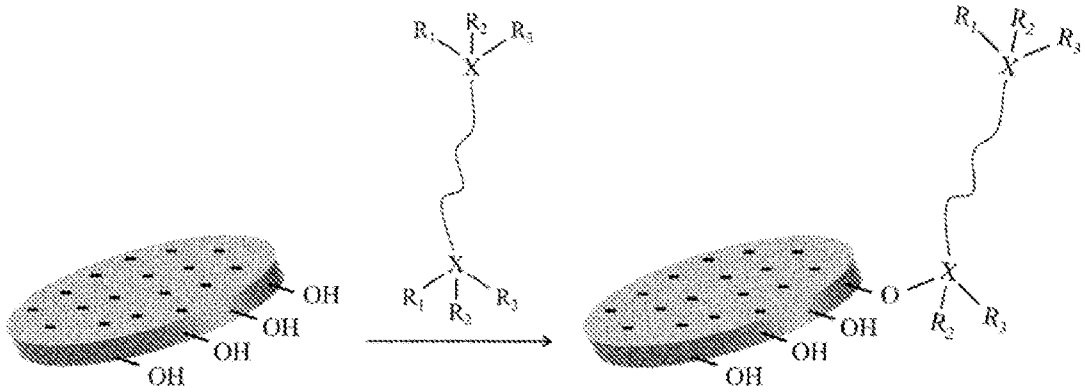
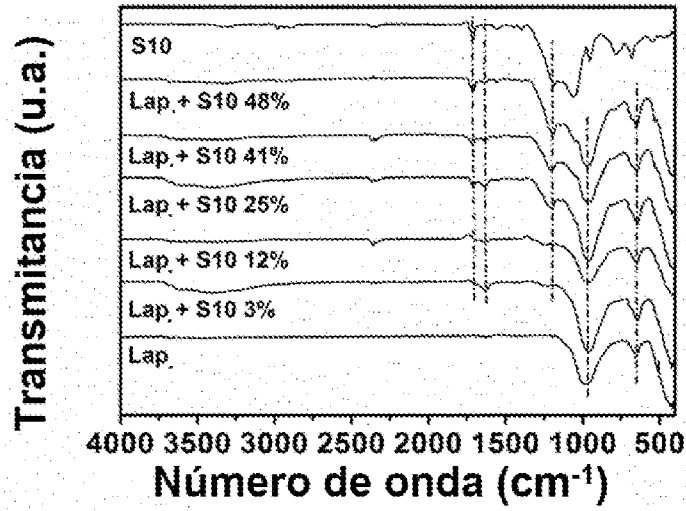


FIG. 1

a)



b)



c)

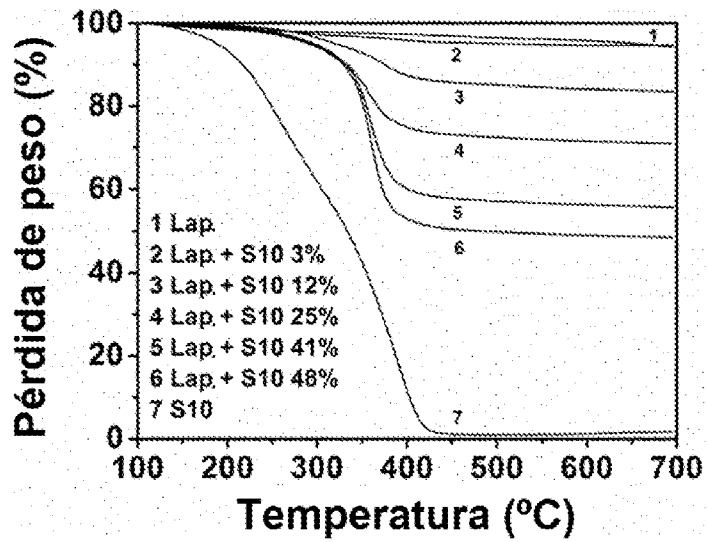
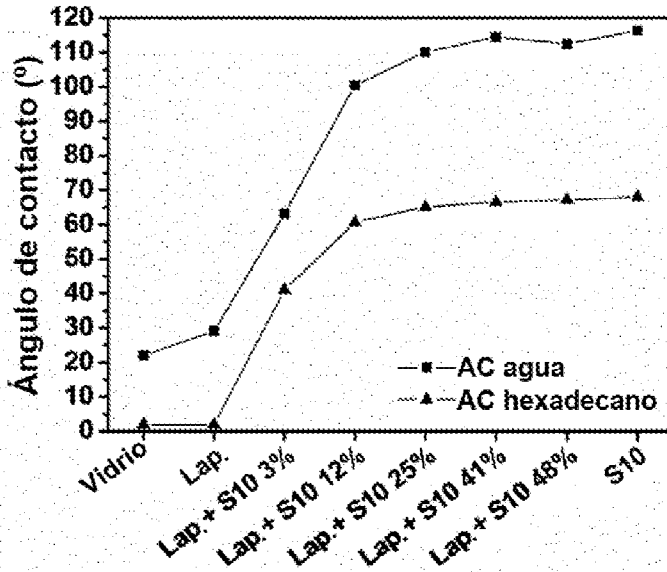


FIG. 2

a)



b)

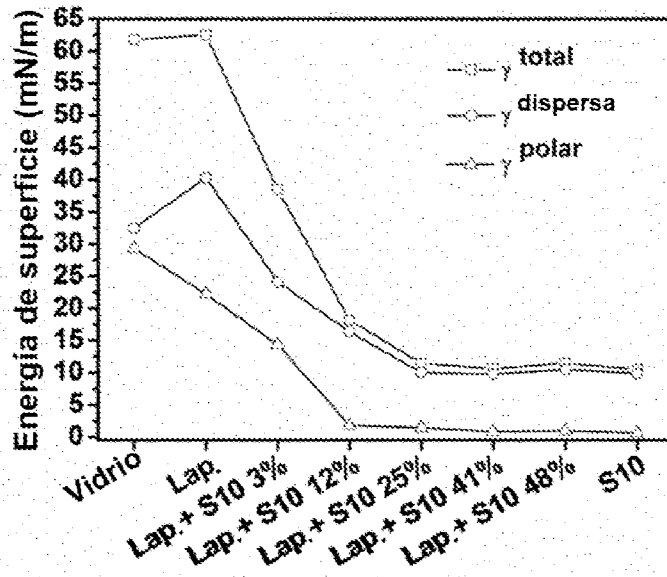


FIG. 3

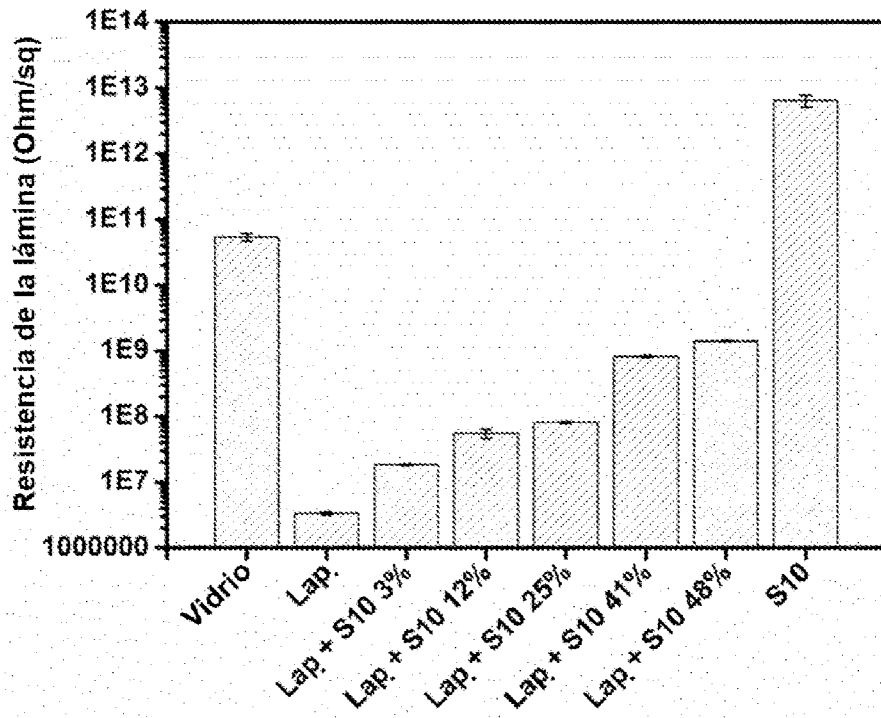


FIG. 4

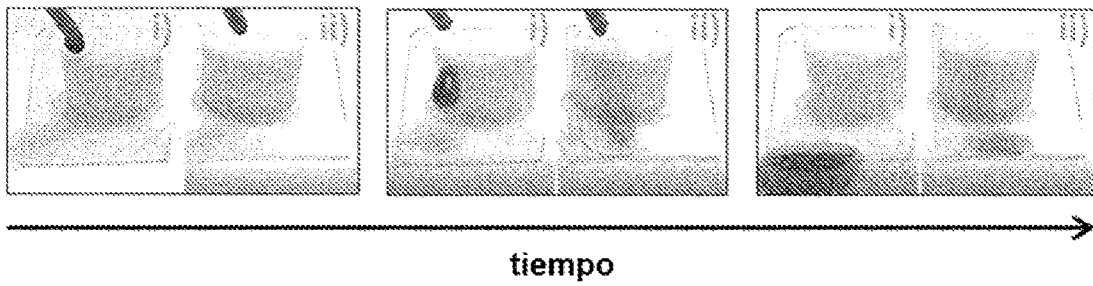


FIG. 5

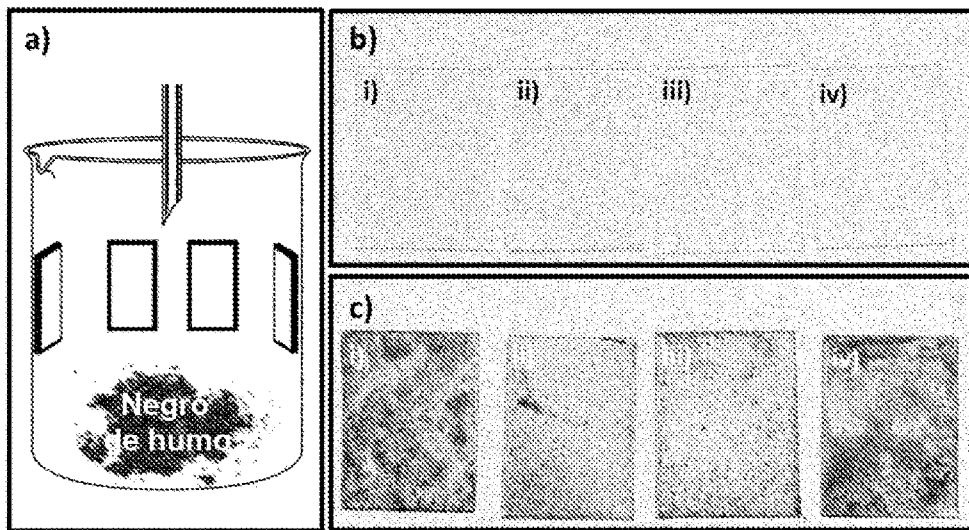


FIG. 6

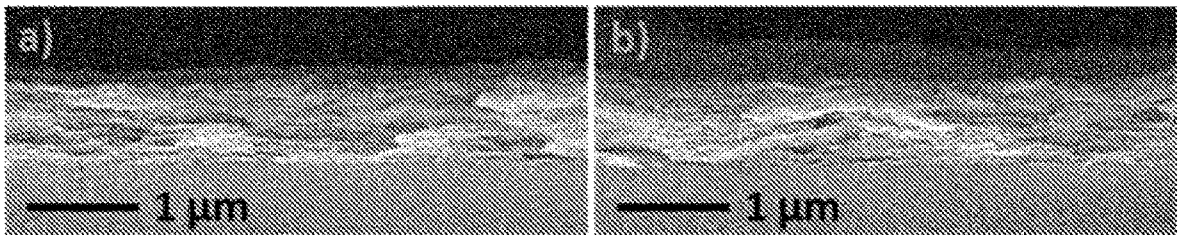


FIG. 7

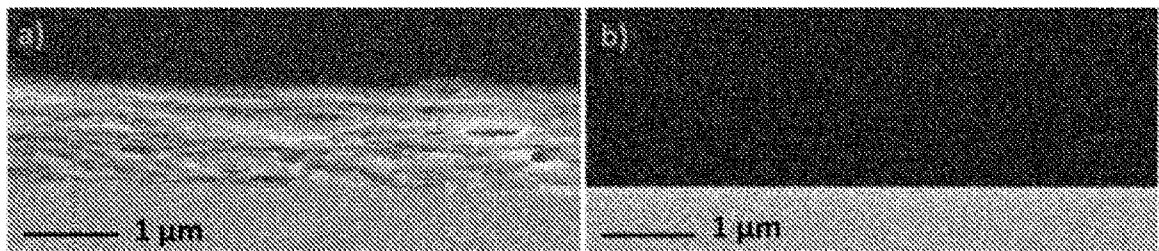


FIG. 8

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 20382700 [0001]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- **FENERO M. et al.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017 [0008]
- **HOORFAR, M. et al.** *Advances in colloid and interface science*, 2006 [0027]
- **VAN DER PAUW L.J.** *Philips Res. Rep.*, 1958 [0028]
- *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2020, vol. 31 (11), 1-13 [0087]
- *Current Organic Chemistry*, 2013, vol. 17 (9), 900-912 [0090]
- **FENERO M. et al.** Laponite-Based Surfaces with Holistic Self-Cleaning Functionality by Combining Antistatics and Omniphobicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9 (44), 39078-39085 [0160]
- **HOORFAR, M. et al.** Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA). *Advances in colloid and interface science*, 2006, vol. 121 (1-3), 25-49 [0160]
- **VAN DER PAUW L.J.** A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.*, 1958, vol. 13 (1), 1-9 [0160]
- **ALBANO C. S. et al.** Bisphosphonate-based surface biofunctionalization improves titanium biocompatibility. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2020, vol. 31 (11), 1-13 [0160]
- **FROIMOWICZ, P. et al.** Surface-functionalized particles: From their design and synthesis to materials science and bio-applications. *Current Organic Chemistry*, 2013, vol. 17 (9), 900-912 [0160]