

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 274**

21 Número de solicitud: 201231766

51 Int. Cl.:

C09D 127/22 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 31/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.11.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.03.2013

71 Solicitantes:

**ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE
MATERIALES PLÁSTICOS Y CONEXAS
(AIMPLAS) (100.0%)**

**C/ Gustave Eiffel, 4 Apdo. Correos, 51 Parque
Tecnológico
46980 Paterna (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

GARCÍA SANCHO, Amador

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Recubrimiento hidrofóbico y procedimiento de obtención del mismo**

57 Resumen:

Recubrimiento hidrofóbico y procedimiento de obtención del mismo.

La presente invención se refiere a un recubrimiento hidrofóbico que comprende nanopartículas funcionalizadas y al procedimiento para obtenerlo. El recubrimiento es particularmente útil para evitar que las superficies se cubran de hielo o de suciedad.

ES 2 398 274 A1

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento hidrofóbico y procedimiento de obtención del mismo

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un recubrimiento hidrofóbico que comprende nanopartículas funcionalizadas y nanopartículas sin funcionalizar y al procedimiento para obtenerlo.

10 El recubrimiento es particularmente útil para evitar que las superficies se cubran de hielo o de suciedad.

Estado de la técnica

15 Es muy importante evitar el recubrimiento de las superficies con suciedad o con hielo, especialmente en sectores industriales como el energético o el sector de la locomoción.

Habitualmente el hielo o la suciedad que recubre las superficies pueden impedir la utilización de por ejemplo aviones o puede comprometer su eficiencia aerodinámica pudiendo ocasionar accidentes con grandes consecuencias.

20 Igualmente es un problema la acumulación de suciedad. Por ejemplo la acumulación de suciedad en los barcos, implica un aumento de rozamiento, incrementando el consumo de combustible, dado su mayor rozamiento con el agua.

Estos mismos problemas existen en la industria energética, a modo de ejemplo, la deposición de hielo sobre un generador eólico puede llegar a producir paradas de los aerogeneradores e incluso la ruptura de los álabes.

25 El problema de la deposición de hielo sobre las superficies se ha intentado resolver de diferentes maneras.

En la solicitud de patente CA2147084 se describe un sistema antihielo electrotérmico acoplado a un sensor de temperatura de manera que se activan resistencias cuando es necesario. Este sistema es capaz de derretir la capa de hielo, aunque hay que tener en cuenta que aumenta el peso del avión. Por ello su uso se ve limitado en aviones de gran tamaño.

30

En la solicitud de patente US5562265 se describe un sistema neumático que fragmenta el hielo que aparece en los bordes de las superficies. El sistema es capaz de vibrar a frecuencias elevadas, aumentando el deshielo. Como en el caso anterior, aumenta de manera considerable el peso de la superficie que quiere ser protegida del hielo.

35

Por otro lado son conocidos en el estado de la técnica materiales composites con base en polímeros que contienen flúor y modificados con nanotubos de carbono. Este tipo de materiales son hidrofóbicos, pero no han sido desarrollados para poder proteger una superficie de la acumulación de la suciedad o de la acumulación de hielo.

40

En la patente con número de publicación CN101274991 se describe un material composite, donde un polímero que contiene flúor tiene unidos covalentemente nanotubos de carbono. Dicho nanocomposite tiene un comportamiento hidrofóbico. En el documento chino el nanotubo modificado se injerta al polímero, además los grupos que contienen flúor están separados respecto al polímero por dos grupos éster y varios grupos metilo con lo que las características aportadas al polímero por dichos grupos que presentan flúor es menor respecto a una unión más directa, ya que se encuentran más alejados del polímero.

45

Este tipo de materiales no tienen las propiedades de transmisión de calor necesarias ni la hidrofobicidad necesaria para poder ser unos recubrimientos eficaces.

50

Por todo ello, del estado de la técnica, se deriva que el desarrollo de un recubrimiento que mejore las propiedades hidrofóbicas y la capacidad de conducción térmica, es aun de gran interés.

Descripción de la invención

55 Los inventores han desarrollado un recubrimiento, que comprende un fluoropolímero y nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar, que presenta unas características hidrofóbicas excelentes, además de ser un excelente transmisor del calor.

La excelente hidrofobicidad del recubrimiento es una gran ventaja ya que impide la formación de hielo o la acumulación de suciedad, sobre las superficies en las que se aplica el recubrimiento. Por otro lado su excelente capacidad para transmitir el calor, hace posible que en caso de acumularse hielo, el recubrimiento pueda ser calentado para fundir el hielo formado.

60

5 Entre otras superficies, el recubrimiento de la invención, puede ser aplicado a superficies de aviones, generadores eólicos, barcos y trenes. Es muy importante que además de ser un recubrimiento hidrofóbico, impidiendo la deposición de suciedad y agua sobre él, el recubrimiento pueda ser calefactable, esto supone que si se llega a formar una capa de hielo sobre la superficie del recubrimiento, si recibe una fuente de calor, el recubrimiento es capaz de transmitir este calor, fundiendo el hielo formado. La fuente de calor puede ser microondas o una corriente. Preferentemente una corriente de 12 V.

Nada en el estado de la técnica sugiere que, un fluoropolímero que comprende nanopartículas funcionalizadas y nanopartículas sin funcionalizar presente esta excelente hidrofobicidad y pueda ser un buen transmisor del calor.

10 Por lo tanto la presente invención se refiere a un recubrimiento hidrofóbico que comprende: un fluoropolímero modificado con:

15 nanopartículas de carbono o nanopartículas de silicio, funcionalizadas con grupos perfluoroalquílicos que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, donde los grupos perfluoroalquílicos están unidos a las nanopartículas mediante un grupo seleccionado entre: $(\text{CH}_2)_n-$ o $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ donde n está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, 5 y 6 y m está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, y 5, y con nanopartículas de carbono o silicio no funcionalizadas.

20 Igualmente, en la presente invención se describe el procedimiento para la preparación del recubrimiento descrito arriba el cual comprende las etapas de:

25 a) oxidar nanopartículas de carbono o silicio y esterificar las nanopartículas oxidadas con alcohol perfluoroalquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono en el caso del grupo de unión $\text{COO}-(\text{CH}_2)_m$ o reaccionar un haluro perfluoroalquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono con un iniciador radicalario en el caso de que el grupo de unión sea $-(\text{CH}_2)_n$;
 b) dispersar un fluoropolímero en un disolvente orgánico y
 c) adicionar las nanopartículas obtenidas en la etapa a) y nanopartículas no funcionalizadas a la dispersión de la etapa b).

30 Como se ha comentado el recubrimiento de la invención permite mantener las superficies sobre las que se aplica, libres de suciedad y de hielo.

35 Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere al uso del recubrimiento definido arriba como un recubrimiento antihielo y antisuciedad de un sustrato.

Por último también forma parte de esta invención un artículo que comprende un sustrato y el recubrimiento de la invención según se ha definido.

40 Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado arriba la presente invención se refiere a recubrimiento hidrofóbico que comprende:

un fluoropolímero modificado con:

45 nanopartículas de carbono o nanopartículas de silicio funcionalizadas con grupos perfluoroalquílicos que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, donde los grupos perfluoroalquílicos están unidos a las nanopartículas mediante un grupo seleccionado entre $(\text{CH}_2)_n-$ o $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ donde n está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, 5 y 6 y m está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, y 5; y con nanopartículas de carbono o silicio no funcionalizadas.

50 Como se utiliza aquí el término "fluoropolímero" se refiere a un polímero que tiene unidades monoméricas que se repiten, seleccionadas entre el grupo que comprende: tetrafluoroetileno, perfluoro (metil vinil éter), perfluoro (propil vinil éter), perfluoro (etil vinil éter), hexafluoropropileno y mezclas de ellos. Los fluoropolímeros pueden incluir polímeros lineales o ramificados. Otros fluoropolímeros posibles son fluororesinas y fluoroelastómeros. Ejemplo de estos fluororesinas es el politetrafluoroetileno. De manera particular el fluoropolímero es poliperfluoroalcoxi-etileno.

55 Preferentemente el fluoropolímero se encuentra comprendido entre un 80% y un 90% en peso respecto al peso total del recubrimiento. El peso total del recubrimiento se refiere al peso total del recubrimiento una vez éste está curado y aplicado.

60 El término nanopartículas como se entiende en la presente invención se refiere a unas partículas que tienen al menos

una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros. Las nanopartículas pueden ser nanoesferas, nanofibras o nanotubos. Los nanotubos pueden incluir una sola pared o pueden incluir una pluralidad de paredes, denominándose pared múltiple. Preferentemente las nanopartículas son nanotubos de pared múltiple. Las nanopartículas de carbono pueden ser nanopartículas de grafeno.

5 El grupo perfluoroalquilo como se entiende en la presente invención se refiere a un grupo alquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono y que tiene todos sus átomos de hidrógeno en un grupo alquil sustituidos por átomos de flúor. El grupo perfluoroalquílico puede tener átomos de oxígeno, por ejemplo un grupo éter o éster, puede ser lineal o ramificado o cíclico. De manera particular el perfluoroalquilo es 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1 octano.

10 En una materialización preferente el porcentaje de nanopartículas no funcionalizadas en peso respecto al peso total del recubrimiento se encuentra en un rango comprendido entre el 1% y el 2%. El peso total del recubrimiento se refiere al peso total del recubrimiento una vez éste está curado y aplicado.

15 Por último en otra materialización el porcentaje de nanopartículas funcionalizadas en peso respecto al peso total del recubrimiento se encuentra en un rango comprendido entre el 9% y el 20%. El peso total del recubrimiento se refiere al peso total del recubrimiento una vez éste está curado y aplicado. Preferentemente entre un 9% y un 10%.

20 Como se ha dicho el procedimiento para la preparación del recubrimiento descrito arriba el cual comprende las etapas de:

25 a) oxidar nanopartículas de carbono o silicio y esterificar las nanopartículas oxidadas con alcohol perfluoroalquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, en el caso del grupo de unión $\text{COO}-(\text{CH}_2)_m$ o reaccionar un haluro perfluoroalquílico con un iniciador radicalario en el caso de que el grupo de unión sea $-(\text{CH}_2)_n$;
 b) dispersar un fluoropolímero en un disolvente orgánico, y
 c) adicionar las nanopartículas obtenidas en la etapa a) y nanopartículas no funcionalizadas a la dispersión de la etapa b).

30 En el procedimiento de la invención la etapa de oxidación de las nanopartículas se puede llevar a cabo en condiciones ácidas mediante $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ o mediante una oxidación con ozono.

35 En una materialización preferente la oxidación de las nanopartículas se lleva a cabo mediante una oxidación ácida con una disolución concentrada de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ utilizando acetonitrilo como disolvente. El tiempo de reacción de esta oxidación se encuentra comprendido entre 12 horas y 96 horas.

40 En una segunda materialización de la etapa a) del procedimiento las nanopartículas se dispersan en un disolvente orgánico como acetato de etilo, metanol, dimetilformamida, tetrahidrofurano, preferentemente metanol y se burbujea ozono generado a partir de oxígeno con un ozonizador durante un periodo comprendido entre 5 y 24h a un flujo comprendido entre 20 y 300 ml/min.

45 En una materialización preferente la etapa a) del procedimiento, en su paso de esterificación se realiza en presencia de un agente de acoplamiento y en presencia de una base, con un alcohol perfluoroalquílico de fórmula molecular $\text{C}_{(1-15)}\text{H}_{(1-20)}\text{F}_{(1-30)}\text{O}$. El agente de acoplamiento preferente es alquilcarbodiimida. Mas preferentemente el agente de acoplamiento es diisopropil carbodiimida, la base es dimetilaminopiridina y el disolvente diclorometano.

50 En otra materialización preferente la esterificación se realiza mediante catálisis ácida. Preferentemente el catalizador ácido es H_2SO_4 en un porcentaje del 1% al 5%.

55 Preferentemente el iniciador radicalario es AIBN (bisazaisobutironitrilo).

60 Preferentemente los disolventes orgánicos utilizados en la etapa c) son: acetato de etilo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo, tolueno, metanol o mezcla de ellos.

65 La dispersión del fluoropolímero se realiza empleando un disolvente orgánico, particularmente acetato de etilo.

55 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención, y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

60 Ejemplo 1. Síntesis del recubrimiento

Etapa 1 Síntesis de los nanotubos funcionalizados

Procedimiento A (oxidación ácida)

5 En un matraz de fondo redondo y de una boca, se depositó 1 gramo de nanotubos de carbono, a continuación se
 10 adició 0,6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y 0.5 g AgCl_3 . La mezcla de sólidos se homogeniza y se adiciona sobre la misma 5 ml de
 HCl (37%) y se agita a 0°C empleando un baño de hielo y un agitador magnético, a continuación se adicionan 50 ml de
 H₂SO₄ y 6 ml de HNO₃ a una velocidad de adición de 0.5 ml/minuto. Una vez finalizada la adición, la reacción se deja
 subir hasta temperatura ambiente y se monta un sistema de reflujo. Acto seguido la reacción se calienta durante 48-72
 horas a 105°C. Transcurrido ese tiempo se deja enfriar la reacción a temperatura ambiente y se dispone el matraz en
 un baño con hielo para así mantener el crudo de reacción próximo a 0°C. Tras enfriar el crudo de reacción, la mezcla
 se diluye con 100 ml de acetonitrilo los cuales se adicionan a una velocidad de 5 ml/minuto. La mezcla de reacción
 obtenida en forma de gel se filtra a vacío y el residuo filtrado se lava 5 veces con un volumen de agua de
 aproximadamente 150 ml (3x50ml). El sólido filtrado se trasvasa a un matraz empleando tetrahidrofurano y el disolvente
 se elimina mediante vacío empleando un rotavapor. El residuo de nanotubos de carbono obtenido se seca en estufa de
 vacío durante 5 horas a 110°C y a 0,1 mbar. Los nanotubos oxidados se emplean en la siguiente reacción.

15 En un matraz de fondo redondo de dos bocas y bajo atmósfera de nitrógeno, se depositó 1 gramo de los nanotubos de
 carbono oxidados obtenidos en el procedimiento anterior y 100 ml de diclorometano, tras la agitación magnética se
 20 adicionaron 1,8 gramos de alcohol perfluoro-octanol, 0,61 g de DMAP (dimetilaminopiridina) y 0,78 ml de DIC
 (diisopropilcarbodiimida) como agente de acoplamiento. La reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente
 durante 48h. A continuación el crudo de reacción se filtró y el residuo se lavó con diclorometano (50 ml) y con metanol
 (2x50 ml), finalmente el residuo obtenido se secó en estufa de vacío durante 5 horas a 110°C y a 0,1 mbar.

Procedimiento B (oxidación con ozono).

25 El procedimiento de oxidación de las nanopartículas se puede llevar a cabo también con ozono.

En un matraz de fondo redondo y de una boca, se depositó 2 gramos de nanotubos de carbono y se adicionaron 300
 ml de metanol y la mezcla se dispersó durante 10 minutos mediante ultrasonidos. A continuación la mezcla de reacción
 se enfrió a 0°C mediante un baño de hielo y se burbujeó una mezcla de O₃/O₂ (10-90) obtenida mediante un generador
 30 de ozono durante 5 horas a un flujo de 200-300 ml/min. Transcurrido el tiempo de reacción, la reacción se agitó durante
 30 minutos a temperatura ambiente para eliminar los restos de O₃, una vez eliminado el ozono la mezcla de reacción
 se filtró y el residuo obtenido se secó mediante una estufa de vacío durante 5 horas a 110°C a 0,1 mbar.

Etapa 2. Dispersión en la matriz polimérica

35 La dispersión del fluoropolímero, en concreto poliperfluoroalcoxi-etileno, se realizó empleando acetato de etilo. Esta
 dispersión se sonicó durante 10 minutos empleando un equipo de ultrasonidos. A continuación se adicionó los
 nanotubos obtenidos en la etapa 1, procedimiento A y nanotubos no funcionalizados. Se adicionó una mezcla de
 nanotubos, un 9% de nanotubos funcionalizados y un 1% de nanotubos no funcionalizados y posteriormente la mezcla
 40 se sonicó 10 minutos. Durante esta última etapa de sonicación, para evitar un sobrecalentamiento de la muestra, el
 vaso de precipitados se refrigera empleando un recipiente con un fluido a 0°C, así se consigue evitar la evaporación del
 disolvente.

Ejemplo 2. Medición de la hidrofobicidad del recubrimiento de la invención

45 La dispersión de los nanotubos de carbono según el ejemplo 1 de la invención se aplicó sobre una probeta de aluminio
 (aluminio 7075-t6 granallado de 4x6 cm). El disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente y a continuación la
 probeta se curó en un horno programable empleando una rampa de temperatura inicial de 40°C hasta 290°C,
 incrementando 10°C/min la temperatura; una vez alcanzados los 290°C, la temperatura se mantuvo constante durante
 50 15 minutos y se realizó un enfriamiento controlado hasta temperatura ambiente a razón de 20°C/min.

Una vez preparadas las probetas se comprueba su ultrahidrofobicidad midiendo el ángulo de contacto de las mismas.

55 Además se prepararon recubrimientos según el ejemplo 1 de la invención pero sólo con nanopartículas no
 funcionalizadas a modo de ejemplos comparativos y se comparó con el recubrimiento obtenido en el procedimiento
 anterior.

En la tabla 1 se recogen los ángulos de contacto de los recubrimientos.

Tabla 1. Ángulo de contacto en función del porcentaje de la nanopartícula

% Nanopartícula	Ángulo de contacto (°)
no funcionalizada 5%	120
no funcionalizada 10%	130
9% funcionalizada 1% no funcionalizada	152

- 5 Los ángulos de contacto se miden mediante la toma de una fotografía de alta resolución.
- Los resultados que comprenden un valor del ángulo de contacto por encima de 90 significan que el recubrimiento es hidrofóbico y por encima de 150 ultrahidrofóbico.
- 10 Como ejemplo comparativo se midió de la misma forma la hidrofobicidad del un recubrimiento obtenido según el ejemplo 1 de la invención pero que sólo contuvo nanopartículas no funcionalizadas en un porcentaje del 10% en peso respecto al peso total del recubrimiento. De esta manera la hidrofobicidad sólo alcanzaba un valor de ángulo de contacto de 130.
- 15 Por lo tanto las nanopartículas funcionalizadas aumentan la hidrofobicidad del recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento hidrofóbico que comprende: un fluoropolímero modificado con:
5 nanopartículas de carbono o silicio funcionalizadas con grupos perfluoroalquílicos que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, donde los grupos perfluoroalquílicos están unidos a las nanopartículas mediante un grupo seleccionado entre $(\text{CH}_2)_n$ - o $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ donde n está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, 5 y 6 y m está definido por un número entero elegido entre: 2, 3, 4, y 5;
y con nanopartículas de carbono o silicio no funcionalizadas.
- 10 2. El recubrimiento hidrofóbico según las reivindicaciones 1 donde las nanopartículas son nanotubos de pared múltiple.
3. El recubrimiento hidrofóbico según reivindicación 1-2 donde el porcentaje de nanopartículas no funcionalizadas en peso respecto al peso total del recubrimiento se encuentra en un rango comprendido entre el 1% y el 2%.
- 15 4. El recubrimiento hidrofóbico según las reivindicaciones 1-3 donde el porcentaje de nanopartículas funcionalizadas en peso respecto al peso total del recubrimiento se encuentra en un rango comprendido entre el 9% y el 20%.
5. El recubrimiento hidrofóbico según las reivindicaciones 1-4 donde los fluoroalquilos es 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1 octano.
- 20 6. El recubrimiento hidrofóbico según las reivindicaciones 1-5 donde el fluoropolímero es poliperfluoroalcoxietileno.
7. Un procedimiento para la preparación del recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, el cual comprende:
- 25 a) oxidar nanopartículas de carbono o silicio y esterificar las nanopartículas oxidadas con alcohol perfluoroalquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono en el caso del grupo de unión $\text{COO}-(\text{CH}_2)_m$ o reaccionar un haluro perfluoroalquílico que comprende de 1 a 15 átomos de carbono con un iniciador radicalario en el caso de que el grupo de unión sea $-(\text{CH}_2)_n$;
- 30 b) dispersar un fluoropolímero en un disolvente orgánico y
c) adicionar las nanopartículas obtenidas en la etapa a) y nanopartículas no funcionalizadas a la dispersión de la etapa b).
8. Un artículo que comprende un substrato y el recubrimiento según las reivindicaciones 1-6.
- 35 9. Uso del recubrimiento según las reivindicaciones 1-6 como un recubrimiento antihielo y antisuciedad de un substrato.



- ②¹ N.º solicitud: 201231766
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 15.11.2012
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MENG L Y et al. Effect of fluorination of carbon nanotubes on superhydrophobic properties of fluoro-based films. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 15.02.2010 Vol. 342 N° 2 Pags: 559-563 ISSN 0021-9797; apartado 2.	1-9
A	ZHAO X et al. Spray deposited fluoropolymer/multi-walled carbon nanotube composite films with high dielectric permittivity at low percolation threshold. CARBON, 01.03.2009 Vol. 47 N° 3 Pags: 561-569 ISSN 0008-6223; apartado 2.	1-9
A	WO 2008054836 A2 (UNIV RICE WILLIAM M et al.) 08.05.2008, párrafos [0010]-[0011],[0038], [0043],[0060],[0061].	1-9
A	PENG-CHENG, MA et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, 01.10.2010 VOL. 41 N° 10 Pags: 1345-1367 ISSN 1359-835X; apartado 4.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 19.02.2013	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
-------------------------------------------------------	--------------------------------------------	----------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D127/22 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C01B31/02 (2006.01)

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

C09D, B82Y, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MENG L Y et al. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 15.02.2010 Vol. 342 Nº 2 Pags: 559-563 ISSN 0021-9797.	15.02.2010
D02	ZHAO X et al. CARBON, 01.03.2009 Vol. 47 Nº3 Pags: 561-569 ISSN 0008-6223.	01.03.2009
D03	WO 2008054836 A2 (UNIV RICE WILLIAM M et al.)	08.05.2008
D04	PENG-CHENG, MA et al. COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, 01.10.2010 VOL. 41 Nº 10 Pags: 1345-1367 ISSN 1359-835X.	01.10.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un recubrimiento hidrofóbico que comprende un fluoropolímero modificado con nanopartículas de carbono o silicio funcionalizadas con grupos perfluoroalquílicos.

En el documento D01 se estudia el efecto de los nanotubos de carbono fluorados sobre las propiedades superhidrofóbicas en recubrimientos basados en flúor. Así mismo, describe un método de obtención de dichos recubrimientos que comprende la funcionalizar nanotubos de carbono multipared por reacción con H₂O₂, su dispersión en CHCl₃ y su mezcla con el fluoropolímero en proporciones 10:1, 10:3, 10:7 y 10:1 (apartado 2).

El documento D02 describe un método de obtención de recubrimiento a partir de un composite de nanotubos de carbono multipared y un fluoropolímero. Dicho método comprende la dispersión de los nanotubos de carbono en dodecibenceno sulfonato sódico, la suspensión resultante se mezcla con una dispersión del fluoropolímero y se somete a ultrasonidos (apartado 2).

En el documento D03 describe un procedimiento que permite, simultáneamente, la funcionalización y disminución del tamaño de nanotubos de carbono para mejorar su dispersabilidad y procesabilidad. A su vez, describe un nuevo material a partir de incorporación de dichos nanotubos en polímeros termoestables, termoplástico o de alta temperatura (párrafos [0010]-[0011],[0043],[0060],[0061]).

El documento D04, relativo la dispersión y funcionalización de nanotubos de carbono en nanocomposites poliméricos, describe como métodos de fabricación más importantes de los mismos: mezclado en solución, mezclado en fundido, polimerización in situ y la tecnología del látex (apartado 4).

La diferencia entre el objeto de la presente invención y los documentos D01-D04 radica en que ninguno de dichos documentos ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un recubrimiento hidrofóbico a partir de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1 octano modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados y no funcionalizados, estando los nanotubos funcionalizados unidos al perfluoropolímero mediante grupos (CH₂)_n o COO(CH₂)_m. Además no sería obvio para un experto en la materia dicho recubrimiento a partir de los documentos D01-D04.

En consecuencia, se considera que el objeto de la presente invención es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)