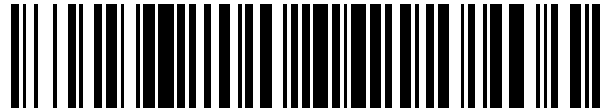


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 906**

51 Int. Cl.:

**C09D 1/00** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013** **E 13196807 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015** **EP 2883918**

54 Título: **Composición para recubrimiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.01.2016**

73 Titular/es:

**STO SE & CO. KGAA (100.0%)**  
**Ehrenbachstrasse 1**  
**79780 Stühlingen, DE**

72 Inventor/es:

**GERLACH, GÜNTER;**  
**SCHALLER, CHRISTIAN;**  
**FÄRBER, ALEXANDER;**  
**WEH, WALTER y**  
**BURGETH, GERALD**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 556 906 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**

Composición para recubrimiento

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición para recubrimientos, en particular para superficies que están expuestas a la intemperie, y a un recubrimiento obtenible a base de esta composición.
- 10 **[0002]** Los recubrimientos superficiales que están expuestos a la intemperie están también expuestos al crecimiento de microorganismos, lo cual es favorecido por la humedad sobre la superficie o dentro de la misma. En consecuencia es deseable un rápido secado de la superficie, lo cual puede lograrse mediante convenientes recubrimientos. Existen para ello los principios siguientes.
- 15 **[0003]** En los así llamados recubrimientos (altamente) hidrofóbicos se forma un gran ángulo de contacto, debido a lo cual el agua gotea desprendiéndose de la superficie, impulsada por la fuerza de la gravedad. El agua líquida es evacuada rápidamente. Esto se describe en detalle en la EP 1 144 332.
- 20 **[0004]** En el caso de los recubrimientos (super)-hidrofilicos, en las superficies no se forman gotas de agua esféricas que resbalen, sino que las gotas de agua se ensanchan y forman en el caso más favorable una película de agua, que según cómo puede escurrirse. En caso de que la película de agua no se escurra del todo, la película de agua forma sin embargo una gran superficie de evaporación, con lo cual la superficie puede secarse de nuevo más rápidamente por evaporación.
- 25 **[0005]** En caso de lluvia, los recubrimientos (altamente) hidrofóbicos conducen normalmente a un rápido secado, mientras que por el contrario los recubrimientos (super)-hidrofilicos absorben una muy gran cantidad de agua y tan sólo al terminar la lluvia la desprenden de nuevo al ambiente. Un recubrimiento húmedo repercute sin embargo, entre otras cosas, negativamente en el aislamiento térmico.
- 30 **[0006]** En caso de rocío la eficacia de los recubrimientos (altamente) hidrofóbicos está a menudo sin embargo limitada, puesto que en comparación con la lluvia se forman gotas más pequeñas y la cantidad total de agua es menor que en el caso de la lluvia, por lo cual en el caso de los recubrimientos (altamente) hidrofóbicos eventualmente no se forman gotas de tamaño suficiente.
- 35 **[0007]** En consecuencia la finalidad de la presente invención consiste en aportar una composición de recubrimiento que también en caso de rocío conduzca a un mejor secado de la superficie.
- 40 **[0008]** El problema que se pretende resolver según la invención fue resuelto mediante una composición que contiene  
 - una cera hidrofóbica;  
 - un aceite de silicona que contiene exclusivamente cadenas laterales de hidrocarbilo; y  
 - un aglutinante hidrofílico  
 - pigmentos y/o cargas  
 en donde la composición presenta  
 - una concentración volumétrica de pigmento de un 25 a un 60% (refiriéndose la cantidad a la totalidad de pigmentos y cargas).
- 45 **[0009]** La composición según la invención y el recubrimiento resultante de la misma presentan sorprendentemente una incrementada velocidad de secado y de eflujo. Independientemente de las consideraciones teóricas se supone que la composición según la invención y el recubrimiento resultante de la misma conducen a una irregular distribución de la cera y del aglutinante en la superficie, lo cual parece ser una consecuencia de la adición del aceite de silicona. A este respecto se realizaron mediciones por EXAFS, y las zonas de incrementada concentración de silicio demuestran lo que parece apoyar la teoría. Las gotas de agua que llegan a la superficie o se forman ahí, por ejemplo como consecuencia del rocío, se encuentran con ello simultáneamente en zonas de la superficie que están cubiertas por cera y en algunas que están cubiertas por aglutinante/aceite de silicona. Estas zonas presentan distintas energías superficiales y en consecuencia un distinto comportamiento de mojado. Debido a los distintos comportamientos de mojado de estas zonas se parte de la base de que la gota de agua en consecuencia intenta establecer distintos ángulos de contacto con la superficie, lo cual ante todo en la transición entre zonas con distintos comportamientos de mojado conduce a más bajas tensiones superficiales y en consecuencia a una más rápida reunión de las gotas, lo cual acelera el eflujo del agua.
- 50 **[0010]** Debido a la combinación según la invención, la superficie que está recubierta con la composición presenta en conjunto y contrariamente a lo que sucede en el caso de las superficies (altamente) hidrofóbicas anteriormente mencionadas una hidrofobia claramente reducida. Las sustancias lipofílicas apolares ya no pueden adherirse tan bien debido a la polaridad ligeramente incrementada. Con ello se incrementó la resistencia al ensuciamiento contra las sustancias lipofílicas y apolares.
- 60

**[0011]** Preferiblemente la composición contiene:

- de un 0,1 a un 10% en peso de la cera hidrofóbica;
- de un 0,01 a un 2% en peso del aceite de silicona;
- de un 10 a un 60% en peso del aglutinante hidrofílico; y
- de un 30 a un 80% en peso de los pigmentos y/o las cargas, refiriéndose la cantidad a la totalidad de los pigmentos y las cargas;

estando estos respectivos porcentajes referidos al porcentaje de sólidos de la composición.

**[0012]** Para la medición del ángulo de contacto de la cera y del aceite de silicona y para la determinación de la energía superficial (OFE) y de su parte polar y dispersiva se usó una mezcla de un 3,8% en peso (de cera) y un 1,1% en peso de aceite de silicona, referidos al porcentaje de sólidos, en un aglutinante de poliacrilato que se especifica en la parte experimental, puesto que no es posible una mezcla directa con solamente la cera y solamente el aceite de silicona. Para la determinación detallada del ángulo de contacto, se hace referencia a la parte experimental. Si no se indica otra cosa, con respecto al ángulo de contacto de la cera y del aceite de silicona se hace de aquí en adelante referencia a este ángulo de contacto. Además, si no se indica otra cosa, en todas las mediciones del ángulo de contacto se respetó un tiempo de equilibrado de 3 min.

**[0013]** En la presente solicitud el vocablo "hidrofóbico(a)" significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $> 90^\circ$ .

**[0014]** En la presente solicitud el vocablo "hidrofílico(a)" significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $\leq 90^\circ$ .

**[0015]** Preferiblemente el aglutinante presenta un ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado de  $\leq 90^\circ$ , más preferiblemente de  $\leq 80^\circ$ , y más preferiblemente de  $\leq 75^\circ$ .

**[0016]** Preferiblemente la cera presenta un ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado que es al menos  $5^\circ$ , y preferiblemente al menos  $10^\circ$  mayor que el ángulo de contacto inicial estático del agua del aglutinante tras 3 min. de equilibrado.

**[0017]** El ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado del aceite de silicona es preferiblemente al menos  $5^\circ$ , y con preferencia al menos  $10^\circ$  mayor que el ángulo de contacto inicial estático del agua del aglutinante tras 3 min. de equilibrado.

**[0018]** El aglutinante presenta normalmente un porcentaje polar de la energía superficial de un 10% o más, y preferiblemente de un 15% o más. Normalmente el porcentaje polar no es de más del 50%.

**[0019]** El aglutinante presenta normalmente un porcentaje dispersivo de la energía superficial de menos de un 90%, y preferiblemente de menos de un 85%.

**[0020]** Preferiblemente la parte polar de la OFE media del aglutinante es de 2 a 20 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 4 hasta 15 mN/m.

**[0021]** La parte dispersiva de la OFE media del aglutinante es preferiblemente de 20 a 50 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 28 hasta 40 mN/m.

**[0022]** La OFE media del aglutinante es preferiblemente de 22 a 70 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 25 hasta 50 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 30 hasta 45 mN/m.

**[0023]** Mediante la adición de la cera y/o del aceite de silicona se reduce la parte polar de la OFE. Preferiblemente la cera hace que la parte polar de la OFE disminuya en al menos 8 puntos porcentuales, y preferiblemente en al menos 12 puntos porcentuales, en comparación con el aglutinante sin mezcla.

**[0024]** La disminución de la parte polar de la OFE del aglutinante mediante la adición de la cera y/o del aceite de silicona es preferiblemente de al menos 2 mN/m, siendo más preferida una disminución de al menos 4 mN/m, y siendo aun más preferida una disminución de 6 mN/m.

**[0025]** Preferiblemente la cera tiene un porcentaje polar de la OFE de un 10% o menos, siendo más preferido un 8% o menos.

**[0026]** La cera presenta normalmente un porcentaje dispersivo de la OFE de más de un 90%, y preferiblemente de más de un 92%.

## ES 2 556 906 T3

- 5 [0027] Preferiblemente la parte polar de la OFE media de la cera es de 0,1 a 6 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 0,5 hasta 4 mN/m.
- [0028] La parte dispersiva de la OFE media de la cera es preferiblemente de 22 a 52 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 28 hasta 48 mN/m.
- 10 [0029] La OFE media de la cera es preferiblemente de 23 a 58 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 25 hasta 50 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 29 hasta 38 mN/m.
- [0030] Preferiblemente el aceite de silicona tiene un porcentaje polar de la OFE de un 8% o menos, y preferiblemente de un 6% o menos.
- 15 [0031] El aceite de silicona presenta normalmente un porcentaje dispersivo de la OFE de más de un 90%, y preferiblemente de más de un 92%.
- [0032] Preferiblemente la parte polar de la OFE media del aceite de silicona es de 0,1 a 5 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 0,5 hasta 3 mN/m.
- 20 [0033] La parte dispersiva de la OFE media del aceite de silicona es preferiblemente de 25 a 50 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 30 hasta 45 mN/m.
- [0034] La OFE media del aceite de silicona es preferiblemente de 20 a 70 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 26 hasta 50 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 30 hasta 46 mN/m.
- 25 [0035] Debido a la composición según la invención se dan en la superficie zonas con una más alta y una más baja OFE, que quedan expresadas mediante distintos altos o bajos porcentajes polares y/o dispersivos de la OFE. Ante todo varía marcadamente el porcentaje polar, como queda demostrado en la parte experimental.
- 30 [0036] Las zonas con alta o OFE corresponden normalmente a la OFE del aglutinante, y las zonas de baja OFE corresponden normalmente a la OFE de la cera.
- [0037] La OFE de la composición está promediada a partir de al menos 5 pares de valores de medición (agua/diyodometano) y constituye con ello una media de la OFE ("OFE media") de las zonas con alta OFE de las zonas con baja OFE.
- 35 [0038] La OFE de la composición es en consecuencia preferiblemente en al menos 1,5 mN/m más baja que la del aglutinante, preferiblemente en al menos 2 mN/m más baja que la del aglutinante, y más preferiblemente en al menos 3 mN/m más baja que la del aglutinante.
- 40 [0039] Preferiblemente la parte polar de la OFE media de la composición es de 1 a 10 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 1 hasta 6 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 1 hasta 4 mN/m.
- 45 [0040] La parte polar de la OFE media de la composición es preferiblemente en al menos 2 mN/m inferior a la parte polar de la OFE media del aglutinante, más preferiblemente en al menos 4 mN/m inferior a la parte polar de la OFE media del aglutinante, y aun más preferiblemente en al menos 6 mN/m inferior a la parte polar de la OFE media del aglutinante.
- 50 [0041] La parte dispersiva de la OFE media de la composición es preferiblemente de 14 a 59 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 20 hasta 50 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 25 hasta 40 mN/m.
- 55 [0042] La OFE media de la composición es preferiblemente de 15 a 60 mN/m, siendo más preferidos para la misma los valores que van desde 22 hasta 52 mN/m, y siendo aun más preferidos para la misma los valores que van desde 27 hasta 42 mN/m.
- 60 [0043] La relación de la parte dispersiva a la parte polar de la OFE media de la composición es preferiblemente de 50:1 a 1:1, siendo más preferidas las relaciones que van desde 40:1 hasta 2:1.
- [0044] El ángulo de contacto inicial estático medio del agua tras 3 min. de equilibrado de la composición es preferiblemente de 50° a 130°, siendo más preferidas para el mismo las gamas de valores que van desde 60 hasta 125°, y siendo aun más preferidas para el mismo las gamas de valores que van desde 70° hasta 120°.

- [0045] El ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado de la composición es preferiblemente de 2° a 20° mayor que el del aglutinante, y preferiblemente de 5 a 15° mayor que el mismo.
- 5 [0046] El ángulo de contacto inicial estático medio del diiodometano tras 3 min. de equilibrado de la composición es preferiblemente de 40° a 60°, y más preferiblemente de 45° a 55°.
- [0047] Preferiblemente la composición presenta un ángulo de contacto inicial del agua tras 0 seg. de más de 100°. El ángulo de contacto del agua disminuye más rápidamente en comparación con las composiciones del estado de la técnica. Habitualmente el ángulo de contacto del agua de la composición es tras 0 seg. de 130° o menos.
- 10 [0048] El ángulo de contacto inicial del agua tras 30 seg. de equilibrado es preferiblemente al menos 4° menor, y más preferiblemente al menos 6° menor que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 0 seg.
- 15 [0049] El ángulo de contacto inicial del agua tras 3 min. de equilibrado es preferiblemente al menos 8° menor, y más preferiblemente al menos 10° menor que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 0 seg.
- [0050] Preferiblemente el contenido de agua sobre una superficie dispuesta verticalmente y recubierta con la composición según la invención tras haber sido la misma rociada con agua en una cantidad de 85 g/m<sup>2</sup> tras 30 min. a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50% es de menos del 10% en peso del agua inicialmente aplicada, y preferiblemente es de menos del 6,0% en peso. El recubrimiento fue habitualmente extendido con un espesor de capa en húmedo de 200 μm y fue secado durante 2 días a temperatura ambiente, y la superficie rociada es habitualmente de 414 cm<sup>2</sup>.
- 20 [0051] Preferiblemente el contenido de agua sobre una superficie dispuesta verticalmente y recubierta con la composición según la invención tras su inmersión en agua por espacio de 1 seg. tras 30 min. a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50% es de menos del 3,0% en peso del agua inicialmente aplicada, y preferiblemente de menos de un 2,5% en peso. El recubrimiento fue habitualmente extendido con un espesor de capa en húmedo de 200 μm y fue secado por espacio de 2 días a temperatura ambiente, y la superficie rociada es habitualmente de 414 cm<sup>2</sup>.
- 25 [0052] Como aglutinante pueden usarse los aglutinantes convencionales como los que son conocidos en el campo de los recubrimientos y pinturas. Preferiblemente se usan homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y ácido itacónico, así como ésteres de ácidos tales como acrilato de etilo y acrilato de butilo; estireno, cloruro de vinilo sustituido o insustituido, acetato de vinilo, acrilamidas y acrilonitrilo; polímeros alquídicos diluibles con agua, combinaciones de polímeros (met)acril/alquídicos, alcohol polivinílico y sus mezclas.
- 30 [0053] Son especialmente preferidos los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- [0054] El aceite de silicona contiene exclusivamente cadenas laterales de hidrocarbilo, como p. ej. cadenas laterales de hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y aun con más preferencia principalmente cadenas laterales de alquilo, como p. ej. cadenas laterales de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. Debido a la ausencia de cadenas laterales polares, el aceite de silicona presenta un carácter marcadamente apolar. Normalmente las cadenas de alquilo no contienen más de 5 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los polisiloxanos ramificados y lineales con cadenas laterales de metilo, etilo o propilo.
- 35 [0055] La expresión "principalmente cadenas laterales de alquilo" significa en la presente solicitud que en la síntesis de los aceites de silicona no se introducen intencionalmente cadenas laterales que no sean cadenas laterales de alquilo.
- [0056] Análogamente esto mismo rige para las cadenas laterales de hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> y para las cadenas laterales de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.
- 40 [0057] En una forma de realización preferida el aceite de silicona contiene exclusivamente cadenas laterales de alquilo según una de las formas de realización anteriormente mencionadas.
- [0058] El agente de silicona no presenta cadenas laterales de alcoxi. La ausencia de cadenas laterales de alcoxi puede comprobarse por medio de la ausencia de la vibración simétrica del enlace Si-O-C en el espectro de FTIR (de 940 a 970 cm<sup>-1</sup>).
- 45 [0059] Preferiblemente el aceite de silicona presenta un peso molecular de 1000 a 20000 g/mol, siendo más preferidos los pesos moleculares que van desde los 4000 hasta los 10000 g/mol.
- 50 [0060] El aceite de silicona presenta preferiblemente una viscosidad de 75 a 135 mm<sup>2</sup>/seg., siendo más preferidos los valores que van desde 85 hasta 125 mm<sup>2</sup>/seg.
- 55
- 60

**[0061]** Preferiblemente la composición contiene tan sólo aceites de silicona que presentan las propiedades anteriormente mencionadas o sus formas de realización preferidas.

5 **[0062]** Como se ha mencionado anteriormente, se parte de la base de que el aceite de silicona conduce a una distribución irregular de la cera y del aglutinante en la superficie, o sea que presenta un efecto perturbador de la continuidad, el cual a su vez se interpreta como una de las causas del efecto de la invención. A diferencia de esto, muchos compuestos de silicona, como p. ej. agentes mojantes que pueden estar también basados en silicio, presentan un efecto perturbador de la continuidad, que normalmente se logra mediante estructuras del tipo de las de los agentes tensioactivos.

10 **[0063]** Preferiblemente la concentración volumétrica de pigmento de la composición es de un 30 a un 55%, siendo aun más preferidos los valores de concentración que van desde el 35 hasta el 50%. La cera tiene preferiblemente una gama de temperaturas de fusión que va desde los 80 hasta los 160°C. Habitualmente la cera está exenta de silicio.

15 **[0064]** Son ejemplos de ceras ceras naturales, como p. ej. la cera de abejas, la cera de carnauba y las ceras de parafina, y ceras sintéticas, tales como ceras de polialquileno, poliamidas, ceras de polialquileno oxidadas, ceras de copolímeros de etileno y ácido acrílico de bajo peso molecular y acrilatos. Son particularmente preferidas las ceras de polietileno o las ceras de poliamida, y las más preferidas son las ceras de polietileno. En caso de más de una cera, las cantidades y los datos de temperatura se refieren a la totalidad de las ceras, si bien preferiblemente se usa tan sólo una cera.

20 **[0065]** Preferiblemente la cantidad de cera es de un 0,2 a un 5% en peso, referido a la parte de sólidos de la composición.

25 **[0066]** La cantidad de aceite de silicona es preferiblemente de un 0,1 a un 1,5% en peso, referido a la parte de sólidos de la composición, y son más preferidos para la misma los porcentajes que van desde el 0,2 hasta el 1,0% en peso, referido a la parte de sólidos de la composición.

30 **[0067]** Los pigmentos y/o cargas se seleccionan preferiblemente de entre los miembros del grupo que consta de ácido silícico precipitado pirógenamente, ácido silícico precipitado, óxidos mixtos de silicio y aluminio, carbonatos, como p. ej. carbonatos alcalinotérreos tales como carbonato de calcio, dióxido de silicio, silicatos, como p. ej. aluminosilicatos, sulfatos, como p. ej. sulfato de bario, dióxido de titanio, pigmentos de color, como p. ej. óxidos de hierro, vanadatos de bismuto, o mezclas de los mismos. Son más preferidos el dióxido de titanio, los silicatos y los carbonatos.

35 **[0068]** En una forma de realización los pigmentos y/o las cargas constan de pigmentos inorgánicos y/o cargas inorgánicas.

40 **[0069]** Preferiblemente la cantidad de pigmentos y cargas, refiriéndose la cantidad a la totalidad de los pigmentos y cargas, es de un 35 a un 50% en peso, referido a la parte de sólidos de la composición.

**[0070]** El tamaño de partículas de los pigmentos y cargas está normalmente situado dentro de la gama de tamaños de partículas que va desde 0,1 hasta 100 µm, y preferiblemente desde 0,2 hasta 50 µm.

45 **[0071]** La composición puede además contener hasta un 8,0% en peso, y preferiblemente hasta un 5,0% en peso, referido a la parte de sólidos de la composición, de habituales aditivos, como p. ej. dispersantes, espesantes, agentes mojantes, biocidas, antiespumantes, etc.

**[0072]** La composición es preferiblemente una masa de moldeo o una masa de recubrimiento, y aun más preferiblemente es una pintura o un revoque.

50 **[0073]** La composición puede estar en forma de dispersión acuosa. Cuando se tiene una dispersión acuosa, el porcentaje de agua es preferiblemente de un 20 a un 60% en peso. La composición según la invención puede sin embargo ser también una dispersión en uno o varios solventes orgánicos. Tales solventes orgánicos pueden ser hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo toluol, ésteres de alcoholes o cetonas, que son conocidos como solventes para aglutinantes y lacas. Cuando se tiene una dispersión en solventes orgánicos, el porcentaje de solvente es preferiblemente de un 20 a un 50% en peso.

55 **[0074]** La composición según la invención puede ser como alternativa una dispersión en una mezcla de agua y de los solventes orgánicos anteriormente mencionados.

60 **[0075]** La cantidad de agua o solventes orgánicos añadidos será seleccionada por el experto según la aplicación prevista. En las dispersiones en una mezcla de agua y de los solventes orgánicos anteriormente mencionados, el porcentaje de agua es preferiblemente de más de un 50% en peso, referido a la masa total de agua y solvente orgánico.

**[0076]** La invención aporta además un recubrimiento sobre una superficie de un sustrato, conteniendo el recubrimiento:

- una cera hidrofóbica;
  - un aceite de silicona que contiene exclusivamente cadenas laterales de hidrocarbilo; y
  - un aglutinante hidrofílico
- 5 - pigmentos y/o cargas  
en donde  
la composición presenta
- una concentración volumétrica de pigmento de un 35 a un 55%.

**[0077]** Preferiblemente el recubrimiento contiene

- de un 0,1 a un 10% en peso de la cera hidrofóbica;
- de un 0,01 a un 2% en peso del aceite de silicona;
- de un 10 a un 60% en peso del aglutinante hidrofílico; y
- de un 30 a un 80% en peso de los pigmentos y/o cargas, en donde la cantidad se refiere a la totalidad de los pigmentos y cargas.

**[0078]** El recubrimiento está preferiblemente en la forma endurecida.

**[0079]** Las formas de realización preferidas de la composición según la invención son también formas de realización preferidas del recubrimiento según la presente invención.

**[0080]** El sustrato es preferiblemente una pared, y son más preferidas las superficies exteriores que están expuestas a la intemperie, como p. ej. las fachadas exteriores de edificios.

## **MÉTODOS DE MEDICIÓN**

### **Punto de fusión de la cera:**

ISO EN 11357-3

### **Ángulo de contacto y energía superficial, así como su parte polar y dispersiva**

**[0081]** Se usaron como sustancias de ensayo para el ángulo de contacto agua y diyodometano. El tamaño de gota era respectivamente de 2  $\mu$ l a 4  $\mu$ l.

**[0082]** Puesto que según cómo no es posible una medición directa de una superficie de cera, puesto que la cera al endurecerse puede cristalizar, y con ello una medición no sería posible o bien sería demasiado débil, se hizo una mezcla de un 3,85% en peso de cera y un 96,15% en peso del aglutinante que se menciona más adelante, estando los porcentajes referidos a la parte de sólidos, y se hizo un correspondiente recubrimiento. Las mediciones del ángulo de contacto se hicieron en esta superficie.

**[0083]** Los aceites de silicona son normalmente líquidos viscosos, y por consiguiente tampoco es normalmente posible una medición directa en su superficie. Por lo tanto se hizo una mezcla de un 1,13% en peso de aceite de silicona y un 98,87% en peso del aglutinante que se menciona más adelante, estando los porcentajes referidos a la parte de sólidos, y se hizo un correspondiente recubrimiento. Las mediciones del ángulo de contacto se hicieron en esta superficie.

**[0084]** Como aglutinante se usó una dispersión acuosa hecha a base de un copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico que presenta un porcentaje de sólidos de un 46% en peso y una viscosidad Brookfield de aprox. 7000 mPa·seg. según DIN EN ISO 2555 (husillo 4; 20 rpm; 23°C), que está a la venta en el mercado como Mowilith LDM 7724 de Celanese.

**[0085]** El ángulo de contacto estático fue determinado tras 2 días de secado a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%. Tras la aplicación de la gota de agua o de la gota de diyodometano se espera por espacio de 180 seg. antes de hacer la medición.

**[0086]** La determinación del ángulo de contacto en la línea de contacto trifásico entre el cuerpo sólido, el líquido y el gas se hace con el aparato de medición del ángulo de contacto G1 de la firma Krüss. Se miden en cada probeta respectivamente al menos cinco gotas en distintos sitios.

**[0087]** La determinación de la energía superficial se hace según el método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble de la manera siguiente (fuente Krüss AG).

**[0088]** Según OWENS, WENDT, RABEL y KAELBLE la tensión superficial de cada fase puede dividirse en una parte polar y una parte dispersiva:

$$\sigma_I = \sigma_I^P + \sigma_I^D \text{ (Ecuación 1)}$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \text{ (Ecuación 2)}$$

OWENS y WENDT partieron de la base de su ecuación de la tensión interfacial

$$\gamma_{sI} = \sigma_s + \sigma_I - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_I^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_I^P}) \text{ (Ecuación 3)}$$

y la combinaron con la ecuación de YOUNG

$$\sigma_s = \gamma_{sI} + \sigma_I \cdot \cos\theta \text{ (Ecuación 4)}$$

[0089] Ambos autores resolvieron el sistema de ecuaciones con ayuda de ángulos de contacto de dos líquidos con parte dispersiva y polar conocida de la tensión superficial. Las ecuaciones 3 y 4 se combinan y la ecuación resultante se adapta mediante transferencia a la ecuación lineal general.

$$y = mx + b \text{ (Ecuación 5)}$$

La ecuación adaptada queda de la manera siguiente:

$$\underbrace{\hspace{10em}}_y = \hspace{10em} \text{ (Ecuación 6)}$$

[0090] En una regresión lineal de y sobre x,  $\sigma_s^P$  resulta del cuadrado de la pendiente de la recta m y  $\sigma_s^D$  resulta del cuadrado del segmento de ordenada b.

[0091] Las energías superficiales están indicadas en mN/m.

#### Concentración volumétrica de pigmento

[0092] La concentración volumétrica de pigmento (EN ISO 4618-1) representa la relación volumétrica entre pigmentos/cargas y el aglutinante en la película de recubrimiento.

[0093] Los aditivos asimismo contenidos en la formulación no fueron tomados en consideración en el cálculo. Los solventes y el agua ya no están así y todo contenidos en la película endurecida y con ello tampoco entran en cuenta. La cera y el aceite de silicona, en caso de haberlos, no fueron tomados en consideración en el cálculo.

#### Viscosidad aceite de silicona

DIN 53015

#### FTIR (espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier) (ausencia de la vibración simétrica del enlace Si-O-C)

[0094] La medición fue realizada con un Espectrómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 100 con Accesorio ATR Universal. La ausencia de la vibración simétrica del enlace Si-O-C a  $940 - 970 \text{ cm}^{-1}$  indica la ausencia de cadenas laterales de alcoxi.

#### EJEMPLOS:

**Sustancias usadas:**

**Aglutinante:**

[0095] Dispersión acuosa basada en un copolímero de ésteres de ácido acrílico y metacrílico que presenta un porcentaje de sólidos de un 46% en peso y una viscosidad Brookfield de aprox. 7000 mPa·seg. según DIN EN ISO 2555 (husillo 4; 20 rpm; 23°C), que está a la venta en el mercado como Mowilith LDM 7724 de Celanese.



Pigmento inorgánico:

dióxido de titanio, tamaño medio de partículas < 1 µm

cargas inorgánicas:

carbonato de calcio, tamaño medio de partículas D<sub>50</sub> 2,5 µm

5 silicato de magnesio

silicato de aluminio, tamaño medio de partículas D<sub>50</sub> 25 µm

**Cera:**

10 **[0096]** Cera de polietileno con una gama de temperaturas de fusión de 100 a 110°C, una densidad de 0,98 g/cm<sup>3</sup> y una viscosidad de 40 mPa·seg. (DIN 53019 1.921s-1). Dispersión con un porcentaje de sólidos de un 35% en peso.

**Aceite de silicona**

15 **[0097]** Dimetilpolisiloxano exento de grupos alcoxi que presenta una viscosidad de 90 mm<sup>2</sup>/seg. y un peso molecular de 6100 g/mol.

20 **[0098]** En primer lugar se estudiaron mezclas hechas a base del puro aglutinante y cera y/o aceite de silicona. Para ello las composiciones de la Tabla 1 fueron extendidas con un espesor de capa en húmedo de 200 µm y fueron secadas como se ha expuesto anteriormente, y se determinaron los ángulos de contacto tras 3 min. de tiempo de equilibrado de la gota sobre la superficie con agua y diyodometano, la OFE y la parte dispersiva (DA) y la parte polar (PA) de la OFE.

25 **[0099]** En la Tabla 1 los datos de cantidades de la cera de PE se refieren a una dispersión acuosa con un porcentaje de sólidos de un 35% en peso, y los del aglutinante se refieren a una dispersión acuosa con un porcentaje de sólidos de un 46% en peso. El aceite de silicona está en forma de compuesto puro.

Tabla 1	Ángulo de contacto [°]		OFE*	DA*	PA*	DA[%]	PA[%]	DA/PA
	Agua	Diyodometano						
Aglutinante	73,4	53,3	40,4	32,4	8,0	80,2	19,8	4,0
Aglutinante + 5% en peso de cera	91,7	54,2	33,5	31,9	1,6	95,3	4,7	20,2
Aglutinante + 0,5% en peso de aceite de silicona	88,4	44,4	38,9	37,3	1,6	96,0	4,0	23,9
Aglutinante + 4,5% en peso de cera + 0,5% en peso de aceite de silicona	89,3	47,4	37,3	35,7	1,6	95,8	4,2	22,8
Aglutinante + 5% en peso de cera + 0,5% en peso de aceite de silicona	89,9	47,8	37,0	35,5	1,5	96,0	4,0	24,0

\*Unidades [mN/m]

**[0100]** Puede apreciarse el claro incremento del ángulo de contacto del agua al efectuarse adición de cera y/o aceite de silicona.

30 **[0101]** Además se preparó la composición siguiente y se determinaron el ángulo de contacto, la OFE y su parte polar y dispersiva del recubrimiento obtenido a partir de dicha composición (datos en % en peso).

Agua:	10,0
Dispersión de aglutinante-acrilato con un porcentaje de sólidos de un 46% en peso	43,0
Dióxido de titanio	14,0
35 Cargas (silicatos/carbonatos)	24,0
Aditivos (dispersantes, espesantes, antiespumantes, biocidas, etc.)	3,5
Dispersión de cera-PE con un porcentaje de sólidos de un 35% en peso	5,0
Dimetilpolisiloxano	0,5

40 **[0102]** El recubrimiento resultante tenía una PVK (PVK = concentración volumétrica de pigmento) de un 40%.

**[0103]** Además se varió el porcentaje de pigmentos y cargas para obtener composiciones con una PVK de 30, 50 y 60. Los resultados están indicados en la tabla siguiente.

Tabla 2

	Ángulo de contacto [°]		OFE*	DA*	PA*	DA[%]	PA[%]	DA/PA	#
	Agua	Diyodometano							
PVK 30	86,6	49,3	37,1	34,7	2,4	93,5	6,5	14,4	5,6
PVK 40	87,0	53,2	35,1	32,8	2,2	93,7	6,3	14,8	5,8
PVK 50	83,0	49,8	37,9	34,4	3,6	90,6	9,4	9,6	4,4
PVK 60	94,5	50,5	34,8	34,0	0,8	97,7	2,3	43,0	7,2

\*Unidades [mN/m]  
# PA [mN/m] (aglutinante) – PA [mN/m] (composición)

[0104] La parte polar del aglutinante fue de 8,0 mN/m, o sea de un 19,8%.

5 [0105] Entre una PVK de un 40% y una PVK de un 50% se produce un visible y repentino mejoramiento del comportamiento de mojado, y a una PVK = 60% el mismo empeoró de nuevo. Aquí se supone que se hace notar el alto porcentaje de pigmentos y cargas.

**Dinámica del ángulo de contacto (agua)**

10 [0106] A continuación es de ver que la variación del ángulo de contacto a lo largo del tiempo se produce en la formulación de pintura según la invención más rápidamente que en los ejemplos de referencia. Además es mayor la diferencia entre el ángulo de contacto a los 180 seg. en comparación con el ángulo de contacto a los 0 seg.

15 [0107] Para ello se usó la formulación de pintura con una PVK = 40% del ejemplo precedente, variándose el porcentaje de cera y de aceite de silicona como se indica en las siguientes Tablas 3a a 3d. Para la cera los datos se refieren, como se ha indicado anteriormente, a una dispersión con un porcentaje de sólidos de un 35% en peso.

Tabla 3a

Nº	Referencia 1				
Descripción	0% de cera 0% de aceite de silicona				
Tiempo en seg.	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5
0	93,2	90,3	96,6	94,4	90,7
30	91,5	89,1	94,2	92,2	89,1
60	88,0	88,5	93,6	91,8	88,2
90	88,4	87,9	92,0	91,4	87,6
120	87,8	87,4	90,1	90,2	86,9
150	87,0	86,9	88,5	89,5	86,0
180	86,3	86,4	87,9	89,3	86,7

n.g. no medido

Tabla 3b

Nº	Referencia 2
Descripción	4,5% de cera 0% de aceite de silicona

Referencia 2

20

Tiempo en seg.	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5
0	95,9	94,6	94,4	108,5	110,3
30	95,0	93,6	94,2	107,6	106,7
60	93,8	93,1	93,8	106,8	103,7
90	91,8	92,6	93,4	105,8	103,1
120	86,2	92,0	92,7	105,1	102,5
150	85,2	91,5	92,1	104,7	102,3
180	84,5	90,9	91,4	103,9	101,4

Tabla 3c

Nº	
Descripción	0% de cera 0,5% de aceite de silicona

## Referencia 3

Tiempo en seg.	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5
0	94,9	93,5	94,6	95,3	95,5
30	92,0	93,2	93,8	94,0	95,4
60	91,7	92,5	92,8	93,1	94,1
90	90,8	91,9	92,1	92,4	94,1
120	90,0	91,3	91,4	91,5	93,1
150	89,3	90,6	90,8	90,8	92,7
180	88,6	90,0	90,1	90,2	91,0

Tabla 3d

Nº	
Descripción	4,5% de cera 0,5% de aceite de silicona

## Según la invención

5

Tiempo en seg.	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5
0	103,4	110,0	103,0	102,7	107,6
30	95,8	97,8	96,0	94,3	96,8
60	95,0	95,1	94,6	93,3	95,9
90	93,0	93,9	93,7	92,7	95,3
120	92,3	92,0	92,9	91,5	94,6
150	91,4	92,3	92,5	90,7	94,0
180	91,0	92,0	92,0	90,2	93,5

n.g. no medido

- [0108] La evolución en el tiempo de la disminución del ángulo de contacto se muestra en las figuras 1 a 4.  
 Fig. 1: Referencia 1 Composición + 0% de cera + 0% de aceite de silicona  
 Fig. 2: Referencia 2 Composición + 4,5% de cera + 0% de aceite de silicona  
 Fig. 3: Referencia 3 Composición + 0% de cera + 0,5% de aceite de silicona  
 Fig. 4: Referencia 4 Composición + 4,5% de cera + 0,5% de aceite de silicona
- [0109] Como se aprecia por las mediciones anteriores, la formulación según la invención no tan sólo presenta un mayor ángulo de contacto a los 0 seg., sino que la disminución del ángulo de contacto tras 180 seg. es de 12° o más y es con ello también mayor que en los ejemplos de referencia. Además tiene lugar ya dentro de los primeros 30 seg. una clara disminución del ángulo de contacto.
- [0110] Las composiciones según la invención presentan asimismo un más rápido secado de la superficie.
- [0111] Esto fue demostrado a base de los ensayos siguientes.
- [0112] Para ello se hicieron sobre una lámina de PVC recubrimientos con un espesor de capa en húmedo de 200  $\mu\text{m}$  y se secaron por espacio de 2 días a temperatura ambiente. La superficie era de 414  $\text{cm}^2$ .
- [0113] La lámina de PVC recubierta se colgó y se taró. A continuación fue rociada con agua destilada a aprox. 3,5 g a una distancia de 35 cm aprox. Se tuvo en observación el secado durante 30 min., y cada 5 min. se determinó el peso. El ensayo fue realizado en condiciones normales a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%.
- [0114] Para ello se usó la composición PVK 40 según la invención anteriormente indicada, con la diferencia de que se usó un 4,5% en peso de dispersión de cera en lugar de un 5,0% de dispersión de cera, a lo que se llama de aquí en adelante IE3.

[0115] El recubrimiento IE3 fue comparado con un recubrimiento altamente hidrofóbico (Ref1) que presenta un ángulo de contacto con el agua tras 3 min. de tiempo de equilibrado de 125° y con una superficie hidrofílica de pintura para fachadas de silicato en dispersión sin agente hidrofóbico (Ref2). El recubrimiento Ref2 se ve ópticamente seco tras aprox. 15 min., y como se ve por la medición, el recubrimiento contiene una considerable cantidad de humedad.

Tabla 4

	Ref1		IE3		Ref2	
			4,5% de cera			
			0,5% de aceite de silicona			
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
Inicio	3,71	100,0	3,52	100,0	3,51	100,0
5'	3,29	88,7	2,17	61,6	2,20	62,7
10'	2,82	76,0	1,50	42,6	1,74	49,6
15'	2,34	63,1	1,00	28,4	1,25	35,6
20'	1,91	51,5	0,62	17,6	0,91	25,9
25'	1,45	39,1	0,35	9,9	0,57	16,2
30'	1,05	28,3	0,16	4,5	0,30	8,5

5

[0116] La evolución a lo largo del tiempo de la cantidad de agua que queda sobre o en la superficie está representada en las figuras 5 (peso/tiempo) y 6 (% en peso/tiempo).

10

[0117] Además los recubrimientos anteriormente indicados fueron sumergidos completamente en agua por espacio de 1 seg. y a continuación se colgaron de la balanza a los 5 seg.

[0118] Se tuvo en observación el secado por espacio de 30 min., y cada 5 min. se determinó el peso. El ensayo se realizó en condiciones normales a 23°C y con una humedad relativa del 50%.

Tabla 5

	Ref1		IE3		Ref2	
			4,5% de cera			
			0,5% de aceite de silicona			
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
Inicio	1,53	100	1,05	100	2,60	100,00
5'	0,52	34,0	0,26	24,8	1,69	65,0
10'	0,26	17,0	0,19	18,1	1,21	46,5
15'	0,12	7,8	0,13	12,4	0,79	30,4
20'	0,08	5,2	0,10	9,5	0,45	17,3
25'	0,06	3,9	0,06	5,7	0,21	8,1
30'	0,03	1,0	0,02	1,9	0,10	3,9

15

[0119] La evolución a lo largo del tiempo de la cantidad de agua que queda sobre o en la superficie está representada en las figuras 7 (peso/tiempo) y 8 (% en peso/tiempo).

[0120] Absorción de agua según EN1062-1 y -3: permeabilidad W para el agua. Sobre la base de esta propiedad puede enjuiciarse la resistencia del recubrimiento contra la penetración y la absorción de agua.

Ref1  
0,05 kg/(m<sup>2</sup>.h<sup>0,5</sup>)  
Clase W3

IE3  
0,02 kg/(m<sup>2</sup>.h<sup>0,5</sup>)  
Clase W3

Ref2  
1,17 kg/(m<sup>2</sup>.h<sup>0,5</sup>)  
Clase W1

20

**REIVINDICACIONES**

1. Composición que contiene  
5 - una cera hidrofóbica;  
- un aceite de silicona que contiene exclusivamente cadenas laterales de hidrocarbilo; y  
- un aglutinante hidrofílico  
- pigmentos y/o cargas  
en donde  
10 la composición presenta  
- una concentración volumétrica de pigmento de un 25 a un 60% según EN ISO n4618-1 (en donde la cantidad se refiere a la totalidad de los pigmentos y cargas);  
en donde  
15 “hidrofóbico(a)” significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $> 90^\circ$ ;  
“hidrofílico(a)” significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $\leq 90^\circ$ .
2. Composición según la reivindicación 1, en donde la cera presenta un ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado que es al menos  $5^\circ$  mayor que el ángulo de contacto inicial estático del agua del aglutinante tras 3 min. de equilibrado.
- 20 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en donde la cera presenta un porcentaje polar de la energía superficial de un 10% o menos.
4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la cera hace que disminuya en al menos 8 puntos porcentuales el porcentaje polar de la energía superficial.
- 25 5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el aceite de silicona presenta un peso molecular medio de 1000 a 20000 g/mol.
- 30 6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el aceite de silicona presenta una viscosidad de 75 a 135 mm<sup>2</sup>/seg.
7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración volumétrica de pigmento es de un 30 a un 55% volumétrico.
- 35 8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la cera es una cera de polietileno o una cera de poliamida.
9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición es una masa de moldeo o de recubrimiento.
- 40 10. Composición según la reivindicación 9, en donde la composición es una pintura o un revoque.
11. Recubrimiento sobre una superficie de un sustrato, que contiene  
45 - una cera hidrofóbica;  
- un aceite de silicona que contiene exclusivamente cadenas laterales de hidrocarbilo; y  
- un aglutinante hidrofílico  
- pigmentos y/o cargas  
en donde  
50 la composición  
- presenta una concentración volumétrica de pigmento de un 25 a un 60% según EN ISO 4618-1;  
en donde  
“hidrofóbico(a)” significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $> 90^\circ$ ;  
“hidrofílico(a)” significa que el ángulo de contacto inicial estático del agua tras 3 min. de equilibrado es  $\leq 90^\circ$ .
- 55 12. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 como masa de moldeo o de recubrimiento.
13. Uso según la reivindicación 12, en donde la masa de moldeo o de recubrimiento es una pintura o un revoque.

Figura 1

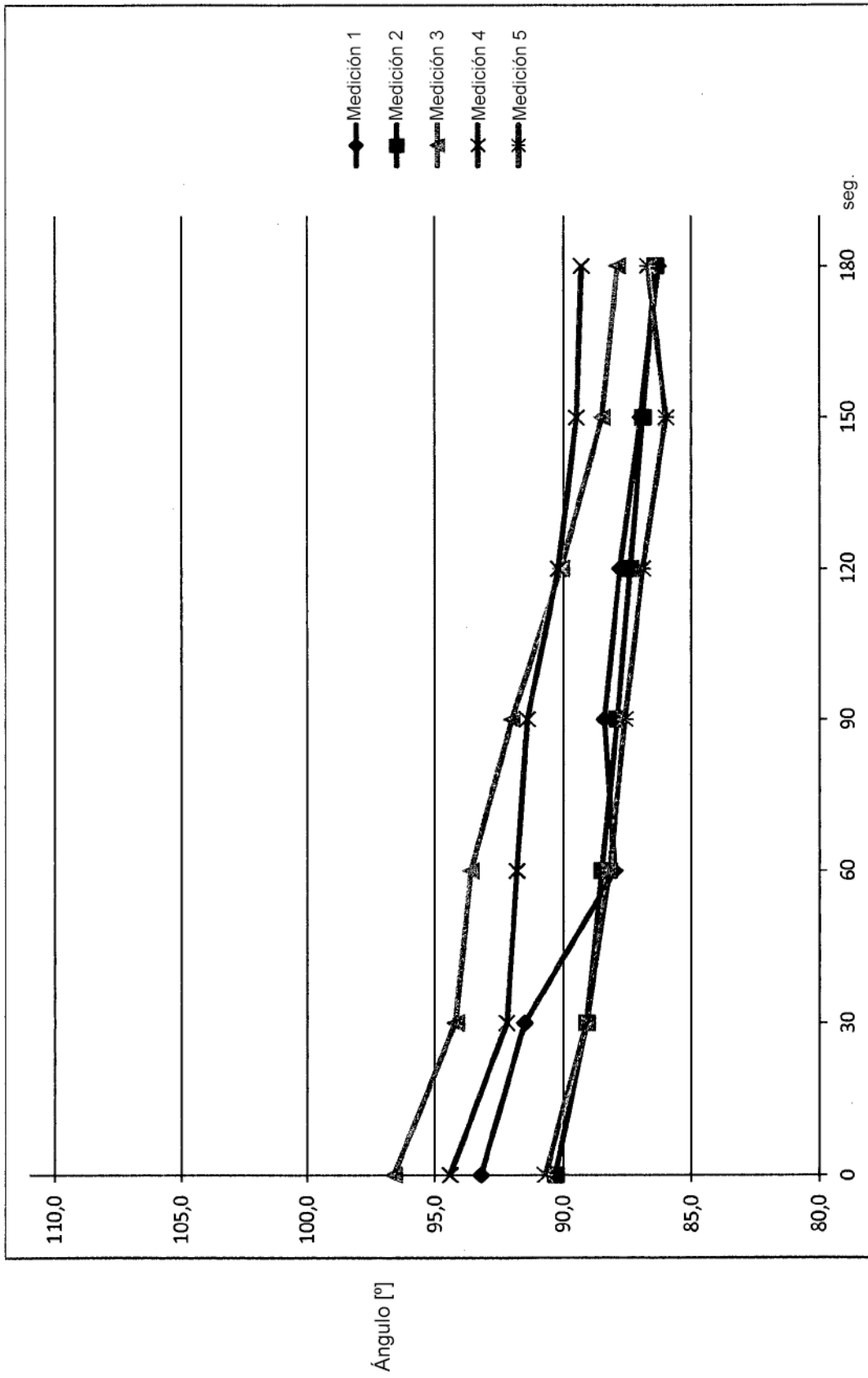


Figura 2

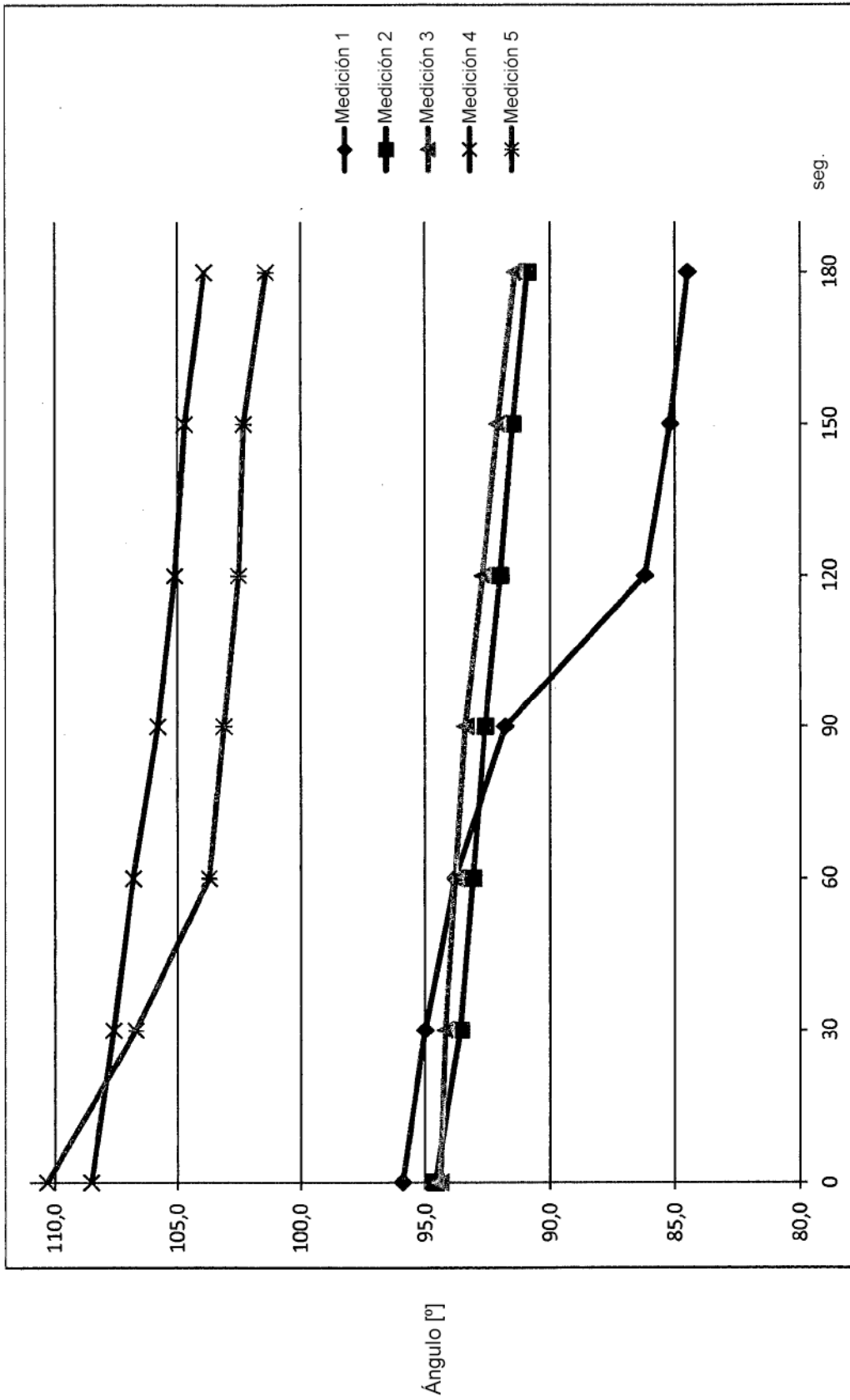


Figura 3

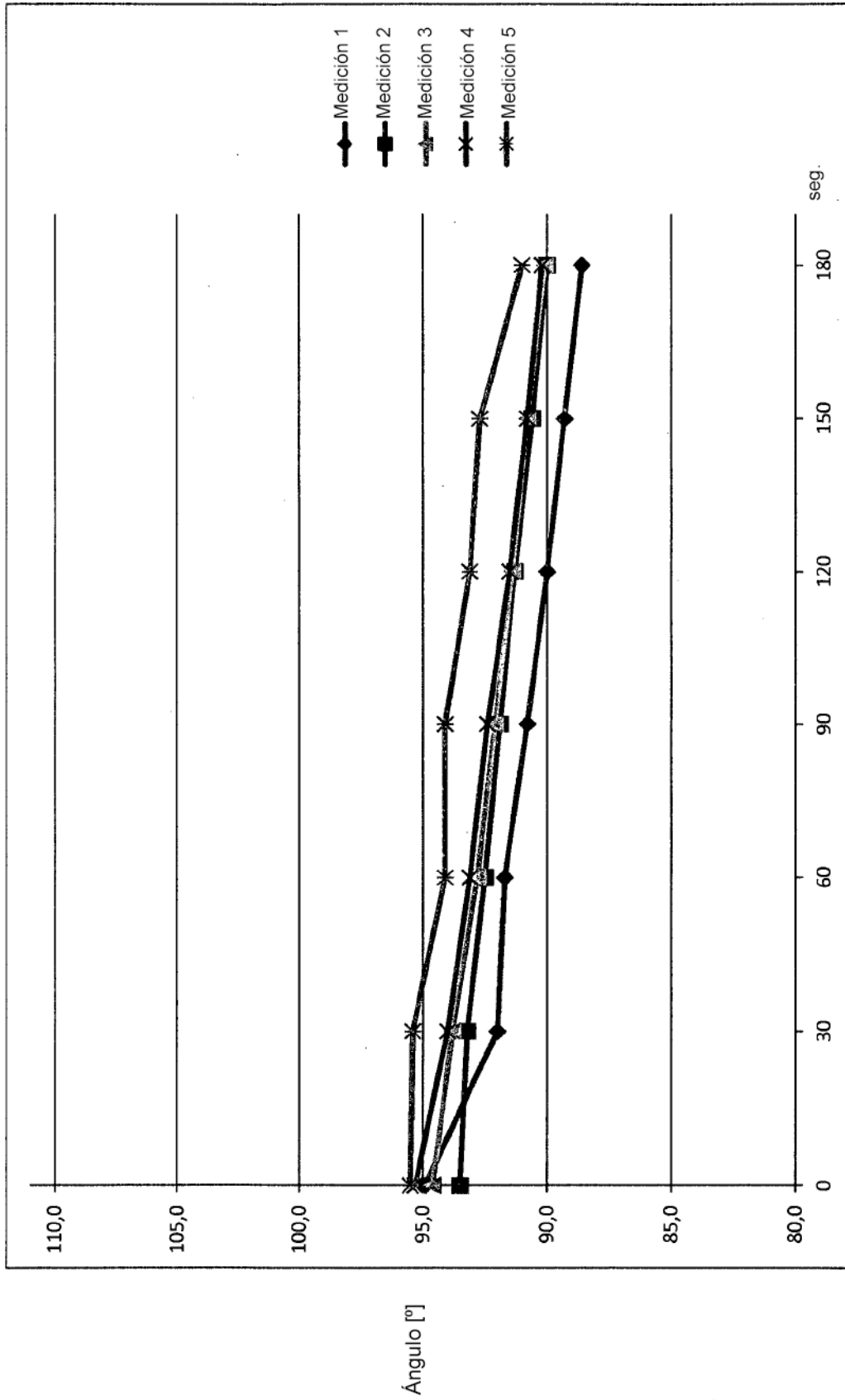




Figura 4



Figura 5

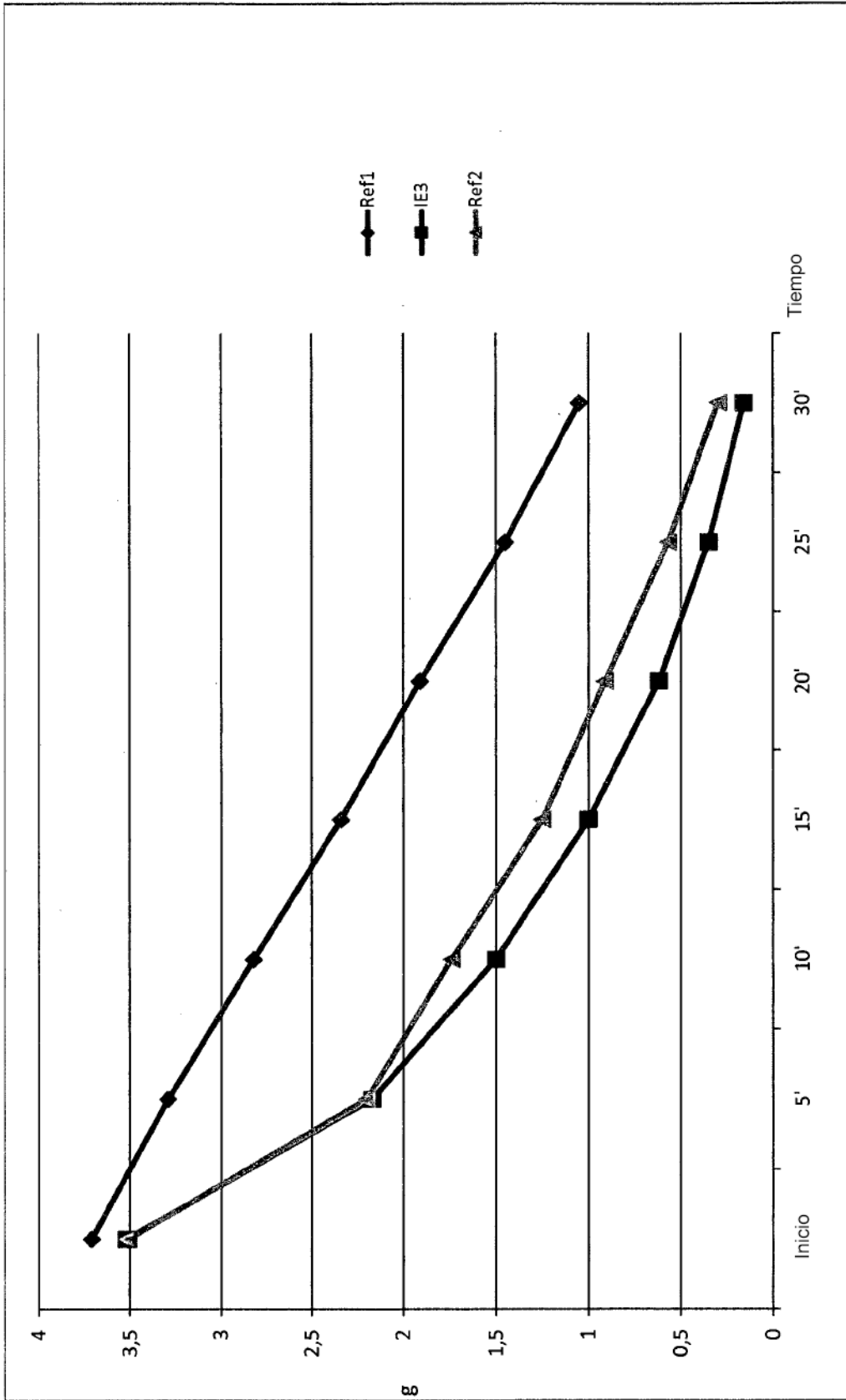


Figura 6

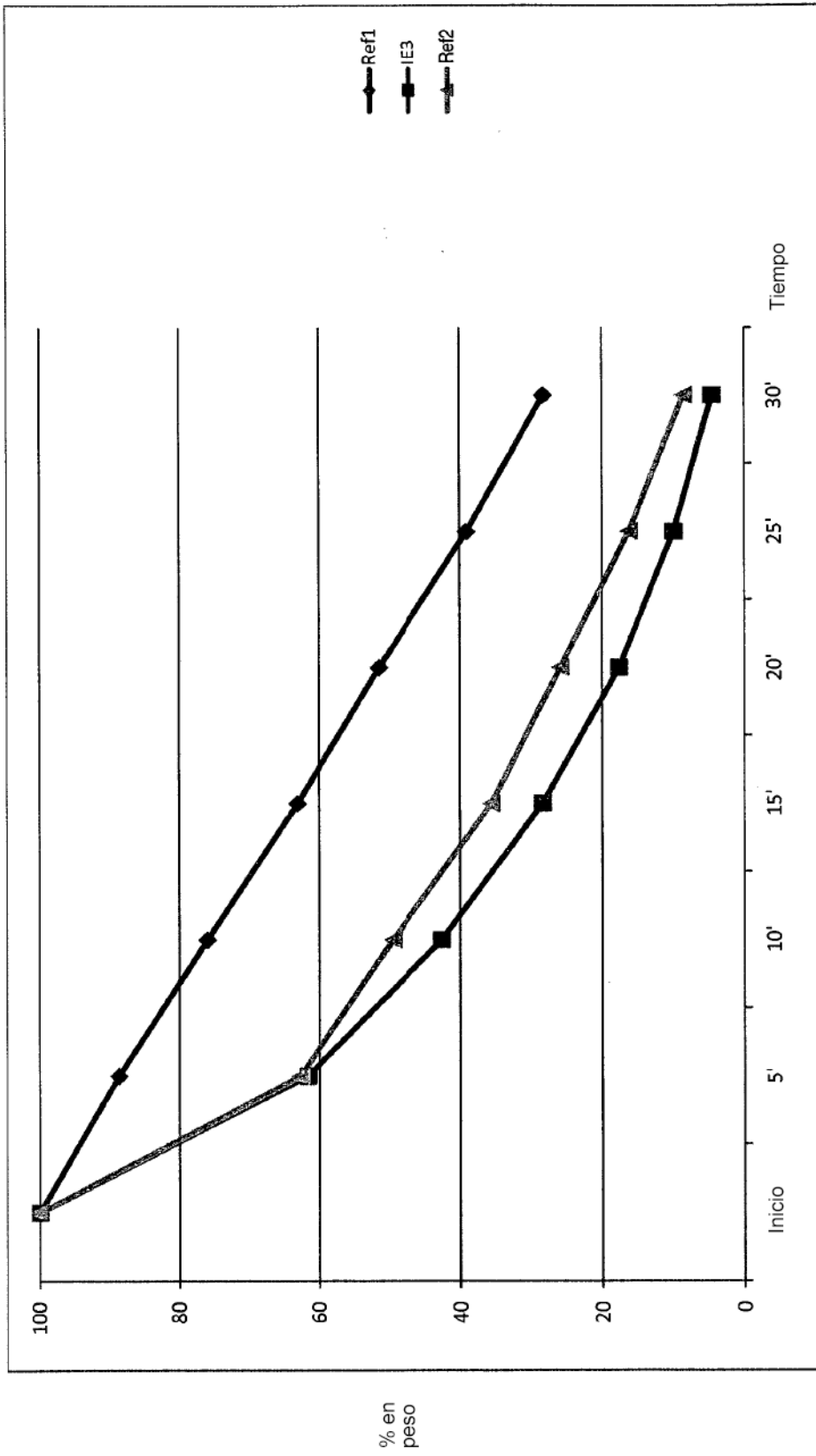


Figura 7

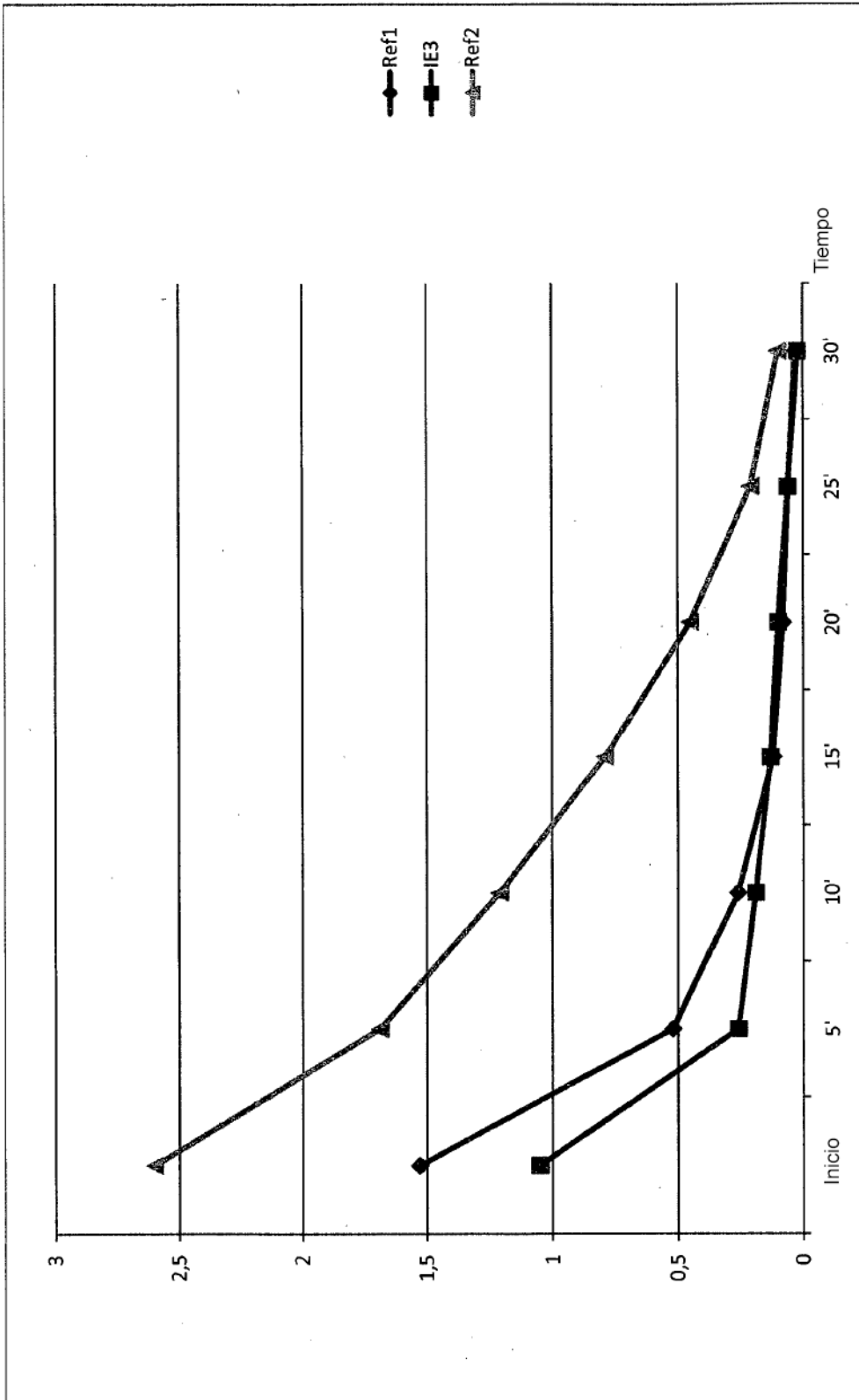


Figura 8

