

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 021**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C09D 123/10 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2012 E 12769582 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2726518**

54 Título: **Partículas de polipropileno superhidrófobas**

30 Prioridad:

30.06.2011 EP 11005344

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

17.02.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE MONS (100.0%)
Place du Parc 20
7000 Mons, BE**

72 Inventor/es:

**DE CONINCK, JOËL;
RIOBOO, ROMAIN;
VAILLANT, ALEXANDRE y
CONTI, GIUSEPPINA**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 560 021 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

Partículas de polipropileno superhidrófobas

5 La invención se refiere a partículas de polipropileno superhidrófobas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 μm , es decir en forma de un polvo.

Superficie superhidrófoba quiere decir, en la presente memoria descriptiva, una superficie externa para la que una gota de agua (100 μl) sobre dicha superficie externa (en un plano horizontal) define al menos un ángulo de contacto de agua estático en retroceso de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°, y/o, pero ventajosamente también, un ángulo de contacto de agua estático en avance de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°. Un ángulo de este tipo se mide ventajosamente mediante un analizador de conformación de gota Krüss. Ventajosamente, superficie superhidrófoba de la invención quiere decir una superficie que tiene un ángulo de deslizamiento de agua de menos de 10°, preferiblemente menos de 6°. Puesto que la invención se refiere a partículas superhidrófobas, el ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento se miden con una superficie dotada en su cara que entra en contacto con la gota de agua de un recubrimiento externo que consiste sólo en dichas partículas de PP. Por ejemplo, la superficie puede ser un soporte de metal, una cara del cual está dotada de una película adhesiva de doble cara, estando adaptada una cara adhesiva para la adherencia de la película sobre el soporte, mientras que la otra cara adhesiva está adaptada para la adherencia de partículas de PP para formar una capa externa continua de partículas de PP.

Se conocen ya partículas de polipropileno, tales como fibras o polvos.

25 Dichas fibras o polvo de PP se producen triturando gránulos de PP extruidos. Las partículas finas de PP así obtenidas no eran superhidrófobas.

El documento US 3.586.654 da a conocer un método de preparación de polvos de polímero controlando la fusión, el calentamiento y el mezclado de una dispersión líquida en presencia de un tensioactivo. Las partículas de polímero tienen un diámetro de menos de 1000 μm , tal como desde 5 hasta 30 μm . Aunque dicho documento no menciona PP como polímero, las pruebas han mostrado que cuando se aplica este método a PP, las partículas de PP no son superhidrófobas.

35 El documento US 4.833.060 se refiere a un método para preparar partículas de polímero, disolviendo un polímero en un disolvente que es miscible en agua, dispersando la disolución de disolvente/polímero en agua que contiene partículas de silicio con un tamaño de menos de 1 μm . Las partículas de silicio recubiertas tienen un tamaño de 2 a 5 μm , por ejemplo desde 50 hasta 100 μm . Debido al uso de un disolvente miscible en agua y debido a la dispersión de la disolución en agua, las partículas recubiertas con silicio no son superhidrófobas.

40 El documento US 3.607.793 da a conocer un procedimiento para producir una estructura porosa a partir de polímero de olefina, tal como PP, calentando una dispersión del polímero en un líquido hidrocarbonado a una temperatura superior a la temperatura a la que se solubiliza el polímero (es decir, formación de un gel), y enfriando el gel.

45 El documento US 2009/227164 da a conocer un recubrimiento superhidrófobo para materiales no tejidos, lográndose dicho recubrimiento solubilizando PP en un disolvente con agentes de precipitación, pulverizando la disolución sobre el material no tejido para su precipitación sobre dichas estructuras aglomeradas no tejidas. El material de recubrimiento es un polímero no fluorado, tal como polipropileno. El recubrimiento superhidrófobo tiene una estructura de malla esponjosa en los intervalos micrométrico y nanométrico. El material no tejido comprende fibras, tales como fibras de PE. La capa de recubrimiento sobre el material no tejido es muy fina ya que el peso del recubrimiento es inferior a 200 gramos por metro cuadrado, lo que significa un grosor de menos de 200 μm . La capa de recubrimiento está formada por esférulas con un diámetro de 0,1 a 15 μm conectadas entre sí. Esta referencia se refiere al recubrimiento de un material textil, tal como un material textil de PP, no a la preparación de partículas de PP independientes. El experto en la técnica no tiene además ningún motivo en absoluto para triturar un material textil de este tipo con una capa de recubrimiento muy fina.

55 El documento EP 2 112 557 se refiere a polipropileno como polímero formador de película. No se hace referencia en absoluto a partículas de PP hidrófobas.

60 El documento WO 2009/077464 se refiere a un procedimiento específico para la producción de polipropileno bimodal que tiene un bajo contenido en ceniza. Dicho documento no se refiere a la producción de partículas de PP pequeñas, ni a la superhidrofobicidad ni a la rugosidad.

65 El documento US 2004/0054100 da a conocer un procedimiento de producción de polipropileno, no a la preparación de partículas de PP superhidrófobas.

El documento CN 1781866 se refiere a un cemento modificado con polímero, que es una mezcla que comprende el 35-45% en peso de cemento, el 27-40% en peso de cuarcita, el 20-35% en peso de polvo de piedra, el 2-6% en peso de polvo de mena fina, el 1-3% en peso de polvo de pegamento dispersable flexible, el 1-2% en peso de polvo de pegamento dispersable hidrófobo, el 0,3-0,5% en peso de fibra de polipropileno y el 0,1-0,5% en peso de hidromelosa. Se usa como material de enyesado excelente para la superficie de paredes en construcción, y puede adherirse firmemente con mortero de cemento, hormigón, hormigón aireado, panel de poliestireno espumado, etc.

El documento US 4.391.920 da a conocer un procedimiento para producir partículas de polímero porosas. Dicho procedimiento tiene las siguientes etapas:

la introducción en un lecho de partículas de sustancias sólidas a una temperatura por encima de la temperatura de segregación, de una mezcla homogénea que tiene un mínimo de dos componentes, un componente en la misma que es un polímero que puede fundirse y el otro componente un fluido inerte para el polímero, formando ambos componentes un sistema binario que tiene en su fase líquida un intervalo de miscibilidad completa y también un intervalo con un hueco de miscibilidad, enfriamiento posterior de dicha mezcla hasta una temperatura por debajo de la temperatura de solidificación del polímero en la mezcla, trituración de la masa similar a una torta tal como se obtiene y separación de la sustancia de polímero del fluido inerte y las partículas de sustancias sólidas.

Cuando se usa PP en un procedimiento de este tipo, las partículas de PP no eran superhidrófobas.

Cuando se somete una capa de PP superhidrófoba preparada a partir de una disolución de PP en xileno a un papel de lija, la superficie externa de la capa de PP raspada pierde sus propiedades superhidrófobas.

La invención tiene como objetivo entre otros producir un polvo y/o una fibra que tiene la capacidad de volver superhidrófobas algunas superficies, especialmente con un aglutinante mineral. La invención comprende por ejemplo al menos las siguientes dos etapas principales:

La primera etapa consiste en preparar polipropileno soluble, PP (isotáctico, sindiotáctico o atáctico) en un sistema de disolventes apropiado, por ejemplo xileno o un sistema de disolventes que contiene xileno. Entonces, la disolución se deposita sobre una superficie de sustrato (vidrio o metal o cerámica, cuando mayor es la lisura más fácilmente podrá retirarse) y el sistema se deja evaporar temperatura y presión ambientales. La disolución usada puede ser suficiente para obtener tras la evaporación del disolvente un grosor tan grande como 20 mm. La superficie resultante es una material frágil y blanco de tipo poroso hecho de PP.

La segunda etapa consiste en retirar el material de PP del sustrato que va a colocarse en una máquina de trituración. El material pulverulento puede enfriarse para aumentar su fragilidad y capacidad para romperse. Entonces, se tritura el material hasta que el polvo resultante está hecho de granos que tienen un tamaño de 0,1 μm a 50 μm .

Después de eso este polvo o fibra puede añadirse como tal, o como una suspensión líquida usando un líquido de baja tensión superficial (tal como acetona, etanol, etc.), incorporándose dicha suspensión líquida en cualquier superficie de otros materiales.

Cuando se coloca sobre otra superficie, de una manera suficientemente densa, la superficie resultante se hace superhidrófoba a pesar del hecho de que el material de PP original ha experimentado trituración, raspado y tensión, transformando y modificando así los elementos de rugosidad de la superficie original.

El polipropileno usado puede ser un polipropileno injertado, como por ejemplo, con anhídrido maleico o ácido acrílico. El copolímero resultante tiene una mejor adhesión a muchos materiales, pero conserva la característica principal de cristalización de polipropileno e hidrofobicidad del resto de las ramificaciones. Polipropileno quiere decir en las reivindicaciones adjuntas PP atáctico, sindiotáctico y/o isotáctico PP, PP injertado y mezclas de los mismos. Cuando se prefieren homopolímeros de propileno, también son posibles copolímeros de polipropileno tales como copolímeros al azar o copolímeros de bloque de etileno-propileno, y dentro del significado de polipropileno en la presente memoria descriptiva. Dentro también del significado del polipropileno en la presente memoria descriptiva para la descripción de la invención, está polipropileno tratado en la superficie, tal como polipropileno halogenado en la superficie, tal como clorado y/o fluorado, así como oxidado en la superficie.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a partículas superhidrófobas pulverulentas adaptadas para volver una superficie superhidrófoba, mediante lo cual una gota de agua de 100 μl sobre dicha superficie superhidrófoba define al menos un ángulo de contacto de agua estático en retroceso de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°, y/o, pero ventajosamente también, un ángulo de contacto de agua estático en avance de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°, teniendo dicha superficie superhidrófoba un ángulo de

deslizamiento de agua de menos de 10°, preferiblemente menos de 6°, teniendo dichas partículas superhidrófobas un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 µm.

5 Dichas partículas superhidrófobas comprenden sustancialmente sólo compuestos solubles o miscibles en xileno, mediante lo cual al menos el 90% en peso, ventajosamente al menos 95% en peso de dichos compuestos solubles o miscibles en xileno es polipropileno.

10 Dichas partículas superhidrófobas, cuando no están compactadas, tienen una densidad aparente de menos de 0,7, ventajosamente de menos de 0,5, preferiblemente menos de 0,3.

Las partículas superhidrófobas de la invención pueden obtenerse mediante un método que comprende las siguientes etapas:

15 - una etapa de preparación para preparar una disolución de polipropileno en un sistema de disolventes que tiene un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 200°C a presión atmosférica, conteniendo dicha disolución menos del 10% en peso, ventajosamente menos del 5% en peso de compuesto(s) soluble(s) en dicha disolución diferente(s) de polipropileno, preparándose dicha disolución a una temperatura por debajo del punto de ebullición del sistema de disolventes,

20 - una etapa de depósito para formar una capa de polipropileno sobre un soporte sólido insoluble en el sistema de disolventes, en el que dicha capa de polipropileno se logra evaporando el disolvente a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, llevándose a cabo dicha etapa de depósito de modo que el grosor de la capa sea mayor de 1 mm, ventajosamente comprendido entre 1 mm y 20 mm, preferiblemente entre 5 mm y 20 mm, lo más preferiblemente entre 10 mm y 20 mm,

25 - una etapa de eliminación del disolvente para lograr una capa de polipropileno con un contenido en disolvente de menos del 5% en peso, ventajosamente de menos del 3% en peso;

- opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno;

30 - opcionalmente una etapa de eliminación de polipropileno para eliminar la capa de polipropileno al menos parcialmente del soporte sólido,

- opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno;

35 y
- un tratamiento de trituración o molienda suave de la capa de polipropileno con o sin la capa de soporte o parte de la misma, llevándose a cabo el tratamiento de trituración o molienda suave por medio de elementos de trituración o molienda de modo que durante la etapa de contacto de los elementos de trituración o molienda con la capa de polipropileno, con el soporte o parte(s) del mismo, la temperatura de la capa de polipropileno y partes de la misma se mantiene al menos 10°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, realizándose dicho tratamiento de trituración o molienda suave en una o más etapas, posiblemente con etapas de enfriamiento intermedias, hasta alcanzar un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 µm.

45 Antes del tratamiento de trituración o molienda suave, la capa de PP tiene una cara externa que tiene:

- una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 µm; comprendida entre 0,1 µm y 50 µm, ventajosamente entre 1,1 µm y 20 µm, preferiblemente entre 5 µm y 16 µm, y /o

50 - un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.

Ventajosamente, la capa de PP antes de su trituración o molienda tiene una cara externa que tiene:

55 - una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 µm; comprendida entre 0,1 µm y 50 µm, ventajosamente entre 1,1 µm y 20 µm, preferiblemente entre 5 µm y 16 µm, y

60 - un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.

Las partículas superhidrófobas de la invención podrán producir una capa superior superhidrófoba, recubriendo una cara de un artículo con dichas partículas superhidrófobas.

65 Según un detalle ventajoso, las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de 500 µm, con una capa externa

que contiene polipropileno que tiene un grosor de menos de 100 μm , ventajosamente menos de 50 μm .

Las partículas tienen preferiblemente una capa externa que contiene polipropileno que tiene una porosidad interna. Dicha porosidad de las partículas es una función de la densidad aparente de una partícula, es decir de modo que no se tiene en cuenta el vacío existente en partículas de PP adyacentes. La densidad aparente de las partículas de PP es por ejemplo menor de 0,85 kg/litro, ventajosamente menor de 0,8 kg/litro, preferiblemente menor de 0,75 kg/litro (por ejemplo 0,7, 0,65, 0,6, 0,55 o incluso menos).

Las partículas de la invención pueden tener una o más de las siguientes características preferidas:

las partículas comprenden sustancialmente sólo compuestos solubles o miscibles en xileno u otro sistema de disolventes de PP, y/o

al menos el 90% en peso, ventajosamente al menos el 95% en peso, preferiblemente al menos el 97% en peso de dichos compuestos solubles o miscibles en xileno es polipropileno, y/o

el PP es al menos parcialmente cristalino, por ejemplo teniendo un índice de cristalinidad o grado de cristalinidad de más del 30%, ventajosamente de más del 50%, preferiblemente mayor del 75%, tal como del 80% o más (el índice de cristalinidad o grado de cristalinidad es la cantidad en masa fraccional de PP cristalino. Dicho grado de cristalinidad se determina mediante difracción de rayos X o RMN de sólidos), y/o

las partículas tienen una densidad aparente determinada para partículas de PP (no compactadas) que llenan un volumen de 1 litro, siendo dicha densidad aparente de menos de 0,7, ventajosamente de menos de 0,5, preferiblemente menos de 0,3, lo más preferiblemente menos de 0,2, y/o las partículas tienen una tasa de compresión de 2 o más, midiéndose dicha tasa de compresión dividiendo la densidad del polvo de PP comprimido con una fuerza de 11000 kg/cm², entre la densidad del polvo de PP no comprimido, (es decir el volumen de 1 kg de partículas de PP no comprimidas dividido entre el volumen de 1 kg de partículas de PP comprimidas con una fuerza de 11000 kg/cm²), y/o

las partículas tienen un tamaño de partícula promedio en peso comprendido entre 1 μm y 200 μm , ventajosamente entre 3 μm y 100 μm , preferiblemente entre 5 μm y 75 μm , lo más preferiblemente entre 7 μm y 40 μm , y/o

las partículas están sustancialmente libres de partículas con un tamaño de menos de 3 μm , ventajosamente de menos de 5 μm , y/o

el PP es un PP injertado o PP funcionalizado, teniendo dicho PP injertado o PP funcionalizado una afinidad superior a unirse a material sólido que contiene silicio.

Antes de la compactación, el polvo de PP tiene por ejemplo una densidad aparente de menos de 0,25 g/cm³, ventajosamente de menos de 0,22 g/cm³, tal como comprendida entre 0,10 y 0,20 g/cm³. Cuando se somete a compactación extrema (1000 kg o más por cm², tal como más de 10000 kg/m²), la densidad aparente del polvo de PP puede ser mayor de 0,40 g/cm³, ventajosamente mayor de 0,45 g/cm³, tal como comprendida entre 0,50 g/cm³ y 0,60 g/cm³.

Las partículas de PP están ventajosamente halogenadas en la superficie, tal como cloradas y/o fluoradas, pero preferiblemente fluoradas. El posible tratamiento puede realizarse usando métodos similares a los dados a conocer en el documento US 2006078729 para la fluoración. En el caso de la cloración de la superficie, se reemplaza el gas flúor por gas cloro en el método dado a conocer en el documento US 2006078729.

Para el tratamiento de la superficie del PP con un halógeno, preferiblemente con flúor, el PP se somete en primer lugar a un tratamiento de oxidación. El tratamiento de oxidación se selecciona como al menos una clase de método de tratamiento de entre tratamiento de descarga de corona, tratamiento con plasma, tratamiento con llama-plasma, tratamiento de irradiación con haz de electrones y tratamiento de irradiación ultravioleta. Preferiblemente, se selecciona tratamiento de descarga de corona o tratamiento con plasma.

El tratamiento de descarga de corona se realiza en una condición general, por ejemplo, la distancia entre la punta del electrodo y la base tratada dentro del intervalo de 0,2-5,0 mm. La cantidad de procesamiento es de 5 W.minuto o más por 1 m² de partículas de polipropileno, preferiblemente dentro del intervalo de 5-200 W.minuto/m², y más preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 180 W.minuto/m².

El procedimiento de tratamiento con plasma comprende pulverizar un gas excitado neutralizado eléctricamente sobre la superficie de material de base de plástico. El gas excitado se forma eliminando partículas cargadas de un gas de sustancia simple tal como argón, helio, criptón, neón, xenón, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, ozono, monóxido de carbono, dióxido de carbono y dióxido de azufre o un gas mixto del mismo tras excitarse eléctricamente mediante un chorro de plasma. El chorro de plasma se forma aplicando tensión entre contraelectrodos bajo una presión aproximadamente atmosférica y luego generando descarga de plasma desde el gas mixto que comprende, por ejemplo, nitrógeno y oxígeno incluyendo una concentración de oxígeno dentro del intervalo del 5-15% en volumen. En este caso, la distancia entre los electrodos por la que pasa el material de base de plástico se determina adecuadamente por el grosor del mismo, la magnitud de la aplicación de tensión, la velocidad de flujo del gas mixto, y similares. Por ejemplo, la distancia está habitualmente dentro del intervalo de 1-50 mm, preferiblemente dentro del intervalo de 2-30 mm. Es preferible que la tensión entre los electrodos se aplique de modo que la fuerza del campo

esté dentro del intervalo de 1-40 kV/cm. En este caso, la frecuencia de potencia de CA está dentro del intervalo de 1-100 kHz.

5 El procedimiento de tratamiento con llama-plasma comprende pulverizar plasma de ionización sobre la superficie del material de base de plástico. En este caso, el plasma de ionización se genera en llamas cuando se quema gas natural o propano.

10 El tratamiento de irradiación con haz de electrones comprende irradiar haces de electrones sobre la superficie del material de base de plástico. En este caso, los haces de electrones de irradiación se generan mediante un acelerador de haz de electrones. Como elemento de radiación de haz de electrones, por ejemplo, se usa un dispositivo denominado "ELECTRO CURTAIN" que irradia haces de electrones uniformes desde filamentos lineales en forma de una cortina.

15 El procedimiento de tratamiento de irradiación ultravioleta comprende irradiación ultravioleta que tiene una longitud de onda dentro del intervalo de 200-400 μm sobre la superficie del material de base de plástico.

En el tratamiento de fluoración, por ejemplo, se pone en contacto gas flúor con las superficies de las partículas de polipropileno en presencia de oxígeno para formar una zona de oxidación de superficie sobre la misma.

20 Según esto, el índice de humectación de la superficie de la misma mejora en el intervalo mencionado anteriormente. Por ejemplo, se realiza dentro del intervalo de una concentración de gas flúor dentro del intervalo del 5-40% en volumen en presencia de una concentración de oxígeno dentro del intervalo del 60-95% en volumen. Es preferible que la presión sea comparativamente baja para realizar fácilmente la operación y la regulación de la reacción. Especialmente, es preferible que la presión sea de 50 Pa o menos. Puede seleccionarse un tipo del tratamiento de fluoración de o bien un tipo discontinuo o bien un tipo continuo. La temperatura de tratamiento está habitualmente dentro del intervalo de 10-100°C, preferiblemente dentro del intervalo de 10-40°C. El tiempo de tratamiento difiere con la concentración del gas flúor, la presión del mismo, la temperatura de tratamiento, y similares, estando habitualmente dentro del intervalo de 10 segundos a 2 horas, preferiblemente 30-60 segundos.

30 En el caso del tratamiento de fluoración mediante un procedimiento discontinuo, las partículas de resina de polipropileno se ponen en un recipiente de reacción de antemano, desairándose a vacío después de eso. Además, se alimenta al mismo gas oxígeno dentro del intervalo del 60-95% en volumen, y entonces, se alimenta al mismo gas flúor dentro del intervalo del 5-40% en volumen. Es deseable que el tratamiento de fluoración se realice a la temperatura de tratamiento de 10-100°C. Tras el tratamiento de fluoración, se elimina el gas que no ha reaccionado del recipiente, y el interior del mismo se sustituye y ventila eficazmente por gas inactivo para producir partículas de polipropileno tratadas por fluoración.

40 La invención se refiere también a un producto sólido que tiene una cara dotada de una cantidad suficiente de partículas superhidrófobas de la invención de modo que se vuelve dicha cara al menos hidrófoba, ventajosamente superhidrófoba. Las partículas de la invención se unen a dicha cara usando un aglutinante que no cambiará la estructura de las partículas de la invención.

45 La invención también se refiere a una composición adaptada para formar tras el mezclado con agua y tras el endurecimiento, una estructura sólida que tiene al menos una cara externa hidrófoba y/o superhidrófoba, en la que dicha composición comprende:

- un material reactivo adaptado para formar tras la reacción con agua y tras el endurecimiento un aglutinante sólido;
- de manera opcional pero ventajosa al menos una carga sólida inerte, y
- una cantidad suficiente comprendida entre el 0,1% en peso y el 10% en peso de partículas según la invención, tal como desde el 0,5% hasta el 5% en peso de dichas partículas, para lograr el grado de hidrofobicidad requerida o el grado de superhidrofobicidad requerida.

55 Ventajosamente la composición comprende al menos una carga sólida inerte, ventajosamente una carga sólida mineral.

La composición comprende preferiblemente al menos un retardador o agente retardante para retardar el inicio del endurecimiento del aglutinante. La presencia de las partículas de la invención mejoró el efecto retardante del agente retardante, al tiempo que se garantizaba también un buen flujo de la composición mezclada con agua.

60 El aglutinante es preferiblemente un aglutinante hidráulico, un aglutinante no hidráulico o una mezcla de los mismos.

La invención se refiere todavía a un producto sólido que tiene al menos una capa preparada a partir de una composición según la invención, teniendo dicha capa tras el endurecimiento del aglutinante de dicha composición una cara externa hidrófoba sólida, teniendo dicha cara además propiedades antigrafiti.

65 La invención se refiere todavía a un método de preparación de partículas según la invención, comprendiendo dicho

método al menos las siguientes etapas:

- 5 - una etapa de preparación para preparar una disolución de polipropileno en un sistema de disolventes que tiene un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 200°C a presión atmosférica, conteniendo dicha disolución menos del 10% en peso, ventajosamente menos del 5% en peso de compuesto(s) soluble(s) en dicha disolución diferente(s) de polipropileno, preparándose dicha disolución a una temperatura por debajo del punto de ebullición del sistema de disolventes,
- 10 - una etapa de depósito para formar una capa de polipropileno sobre un soporte sólido insoluble en el sistema de disolventes, en el que dicha capa de polipropileno se logra evaporando el disolvente a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, llevándose a cabo dicha etapa de depósito de modo que el grosor de la capa sea de al menos 2 mm, ventajosamente al menos 5 mm, preferiblemente al menos 10 mm,
- 15 - una etapa de eliminación del disolvente (por ejemplo mediante evaporación, pero de manera ventajosa sustancialmente sólo mediante evaporación) para lograr una capa de polipropileno con un contenido en disolvente de menos del 5% en peso, ventajosamente de menos del 3% en peso;
- 20 - opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno;
- 25 - opcionalmente una etapa de eliminación de polipropileno para eliminar la capa de polipropileno al menos parcialmente del soporte sólido,
- 30 - opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno; y
- 30 - un tratamiento de trituración o molienda suave de la capa de polipropileno con o sin la capa de soporte o parte de la misma, llevándose a cabo el tratamiento de trituración o molienda suave por medio de elementos de trituración o molienda de modo que durante la etapa de contacto de los elementos de trituración o molienda con la capa de polipropileno, con el soporte o parte(s) del mismo, la temperatura de la capa de polipropileno y partes de la misma se mantiene al menos 10°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, realizándose dicho tratamiento de trituración o molienda suave en una o más etapas, posiblemente con etapas de enfriamiento intermedias, hasta alcanzar un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 µm.

El tratamiento de trituración o molienda suave se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un líquido en el que el polipropileno no es soluble, ventajosamente en un medio acuoso líquido.

- 35 La capa de polipropileno del método comprende ventajosamente más del 97% en peso de polipropileno, preferiblemente más del 99% en peso.

La etapa de preparación de la disolución es por ejemplo parte de la etapa de polimerización de propileno para dar polipropileno.

- 40 Detalles y características de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción, en la que se hace referencia al dibujo adjunto que representa un diagrama de flujo de posibles métodos para preparar partículas según la invención. Los ejemplos se facilitan como ejemplos no limitativos.

45 Descripción de posibles métodos

El material de partida en el método descrito a continuación en el presente documento es PP de alta pureza o PP injertado.

- 50 El PP puede ser un PP comercial que se solubiliza fácilmente en xileno.

El PP también puede ser PP de materiales de desecho. En tal caso, el PP se lava para eliminar residuos no deseados, tales como residuos de alimentos.

- 55 Ejemplos de posibles PP son:

* Polipropileno producido mediante el método dado a conocer en el documento WO 2009077464, que tiene por título: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A BIMODAL POLYPROPYLENE HAVING LOW ASH CONTENT

- 60 * Polipropileno producido mediante el procedimiento dado a conocer en el documento US 2004054100. Dicho procedimiento comprende homopolimerizar propileno o copolimerizar propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y 1-olefinas C4 a C10 en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno que comprende (a) un catalizador de metaloceno de fórmula general $R''(XR_m)(C_p'R'_n)M_2$, en la que X es un resto ciclopentadienilo (Cp) o un heteroátomo, Cp' es un anillo de fluorenilo sustituido o no sustituido; cada R es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en el que $0 \leq m \leq 4$; cada R' es independientemente hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en el que $0 \leq n \leq 8$; R'' es un puente que comprende un radical alquileo C1-C20, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina,
- 65

puente que está sustituido o no sustituido, M es un metal de transición del grupo IVB, vanadio o un metal lantánido y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno, y (b) un cocatalizador que activa el componente de catalizador, realizándose la homo- o copolimerización en un procedimiento en suspensión en un diluyente hidrocarbonado para el polipropileno o realizándose en un procedimiento en disolución en un disolvente hidrocarbonado para el polipropileno, siendo la concentración de monómero de propileno en el diluyente o disolvente inferior al 70% en peso, basándose en el peso del diluyente o disolvente, para producir un homopolímero o copolímero de polipropileno que tiene ramificaciones de cadena largas en las moléculas de polipropileno.

El polipropileno preparado mediante dicho método puede usarse como disolución, por ejemplo cuando se usa xileno como disolvente, para el tratamiento adicional en un método de la invención.

* El polipropileno también puede ser un polipropileno injertado, como por ejemplo, con anhídrido maleico o ácido acrílico. Por ejemplo, el PP injertado se prepara mediante el método dado a conocer en el documento US 6140425, que tiene como título: Process for making polypropylene graft copolymers containing anhydride groups. Según dicho documento, el copolímero de injerto que contiene grupos anhídrido se prepara (1) produciendo un copolímero de injerto que comprende una estructura principal de un material de polímero de propileno que tiene polimerizados por injerto en la misma monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste en (a) al menos un ácido acrílico sustituido con un grupo alquilo de 1-3 C y (b) una mezcla de al menos uno de estos ácido acrílicos sustituidos y un compuesto de vinilo que puede copolimerizarse con los mismos, en el que la cantidad total de monómeros polimerizados es de aproximadamente 20 partes a aproximadamente 240 partes por cien partes del material de polímero de propileno y la cantidad del ácido acrílico sustituido es del 60% en moles o más de los monómeros polimerizados, y (2) calentando el copolímero de injerto hasta una temperatura de aproximadamente 170°C a aproximadamente 300°C para deshidratar los grupos ácido en el copolímero de injerto para formar grupos anhídrido.

El diagrama de flujo de los métodos según la invención se muestra esquemáticamente en la figura 1. Según dicho diagrama de flujo, el método de preparación de partículas según la invención comprende al menos las siguientes etapas:

- Etapa de preparación de la disolución de PP/xileno: una etapa de preparación para preparar una disolución de polipropileno en un sistema de disolventes que tiene un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 200°C a presión atmosférica, conteniendo dicha disolución menos del 10% en peso, ventajosamente menos del 5% en peso de compuesto(s) soluble(s) en dicha disolución diferente(s) de polipropileno, preparándose dicha disolución a una temperatura por debajo del punto de ebullición del sistema de disolventes. El sistema de disolventes comprende ventajosamente xileno, preferiblemente al menos el 50% en peso de xileno con respecto al peso total de disolventes de PP. Un sistema de disolventes preferido es un sistema de disolventes que comprende sustancialmente sólo xileno. La cantidad de PP solubilizado en el sistema de disolventes era inferior a 25 g de PP por 100 ml de sistema de disolventes, ventajosamente desde 0,2 g hasta 20 g de PP, preferiblemente desde 0,5 g hasta 15 g de PP, por 100 ml de disolvente. El sistema de disolventes es preferiblemente adecuado o apropiado para solubilizar PP a una temperatura por debajo del punto de fusión del PP, ventajosamente una temperatura por debajo de 100°C, preferiblemente una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, tal como a temperatura ambiente. La etapa de solubilización también puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 60°C y 130°C, bajo presión y/o bajo reflujo de disolvente. Cuando se usa la disolución de PP procedente del procedimiento de preparación de PP a partir de propileno, la disolución de PP puede usarse con la presencia de trazas de catalizador en el método de la invención, ventajosamente tras añadir algo de xileno para adaptar la concentración de PP de la disolución de PP. La disolución de PP puede prepararse (ventajosamente) a partir de PP amorfo.

El peso molecular promedio en número (Mn) del PP está comprendido ventajosamente entre 1000 y 1000000, preferiblemente entre 2000 y 200000, y lo más preferiblemente entre 2500 y 100000. El PP se selecciona lo más preferiblemente de modo que sea soluble en un sistema de disolventes a una temperatura por debajo de 80°C.

- Etapa de filtración opcional: una etapa de filtración de este tipo es ventajosa para eliminar parte de los residuos que no son solubles en xileno o en el disolvente usado. Por ejemplo, pueden eliminarse posibles partículas sólidas y catalizador mediante una etapa de filtración de este tipo. Dicha etapa de filtración se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura inferior a 60°C, tal como a una temperatura comprendida entre 10°C y 40°C.

- Etapa de depósito de PP: una etapa de depósito para formar una capa de polipropileno sobre un soporte sólido insoluble en el sistema de disolventes, en la que dicha capa de polipropileno se logra evaporando el disolvente a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, llevándose a cabo dicha etapa de depósito de modo que el grosor de la capa sea de al menos 2 mm, ventajosamente al menos 5 mm, preferiblemente al menos 10 mm. El grosor de la capa puede ser de 20 mm o incluso más. La etapa de depósito se lleva a cabo ventajosamente en varias etapas sucesivas, añadiendo nueva disolución de PP durante una etapa de PP previa.

El soporte puede ser una lámina de vidrio o un soporte recubierto, no siendo entonces el recubrimiento soluble en xileno, pero siendo de manera ventajosa fácilmente rasgable o eliminable del soporte. Un recubrimiento de este tipo

- es por ejemplo una capa de silicona fina depositada por ejemplo sobre una placa de metal. Según una realización ventajosa, el soporte o el recubrimiento sobre el que se deposita la capa de PP es soluble en agua (soluble en agua quiere decir soluble en agua o en un medio acuoso, tal como que contiene una base débil o una fuerte, tal como ácido cítrico, ácido clorhídrico, y mezclas de los mismos) o disgregable en agua (un soporte de este tipo formado por partículas pegadas entre sí mediante un pegamento soluble en agua, etc.), pero insoluble en el sistema de disolventes de PP usado. Por ejemplo el soporte o dicho recubrimiento es un soporte basado en cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que puede volverse soluble en agua en un medio acuoso ácido.
- El soporte se coloca ventajosamente en la parte inferior de un recipiente adaptado para recibir la disolución de PP y que tiene una abertura adaptada para la eliminación del disolvente evaporado. La etapa de depósito se lleva a cabo a una temperatura suficiente para evaporar el disolvente, pero a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del PP. La temperatura para dicha etapa de evaporación es preferiblemente menor de 100°C , lo más preferiblemente menor de 50°C . La presión se controla también ventajosamente durante dicha etapa de depósito, de modo que se controla mejor la velocidad de evaporación del disolvente. La presión es preferiblemente menor de 10^5 Pa, lo más preferiblemente menor de $0,8 \cdot 10^5$ Pa. La presión se reduce por ejemplo durante la etapa de depósito. Se ha observado que al reducir la presión, podría lograrse una capa de PP muy porosa con un contenido restante extremadamente bajo en disolvente. La capa de PP tiene ventajosamente un contenido en PP de más del 97% en peso, preferiblemente más del 99% en peso.
- El soporte (especialmente cuando está dotado de una capa soluble en agua o cuando es soluble en agua), antes de tratarse o ponerse en contacto con la disolución de PP - disolvente, se lava o limpia ventajosamente, por ejemplo con el sistema de disolventes o un disolvente (para PP) usado en el sistema de disolventes. Tras dicha etapa de lavado, el soporte puede secarse o todavía puede humedecerse con un disolvente o el sistema de disolventes.
- Durante la etapa de evaporación del disolvente, el disolvente evaporado se recoge ventajosamente y se dirige a un condensador para recoger de nuevo el disolvente o sistema de disolventes.
- Etapa de eliminación de la capa de PP: dicha etapa de eliminación se realiza tras una etapa de eliminación del disolvente (etapa de depósito), para lograr una capa de polipropileno con un contenido en disolvente de menos del 5% en peso, ventajosamente de menos del 3% en peso. Por ejemplo, el soporte o soporte recubierto se retira del baño de PP cuando la capa de PP es lo suficientemente gruesa. El soporte recubierto con PP puede retirarse del recipiente, mientras todavía está húmedo o humidificado con xileno.
 - Etapa de secado opcional: una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno. Tal etapa de secado puede ser mecánica, colocando la capa de PP en una cámara a baja presión, o sometiendo la capa de PP a un flujo de gas nitrógeno. Al final de dicha etapa de secado, la capa de PP tiene por ejemplo un contenido en disolvente de menos del 0,5% en peso.
 - Etapa de eliminación de la capa de PP opcional: La capa de polipropileno se elimina ventajosamente al menos parcialmente del soporte sólido, de modo que las partículas serán sustancialmente partículas de PP puras. En el caso de que dicho PP no se elimine del soporte sólido, tras la etapa de trituración o molienda, las partículas tendrán un soporte parcialmente recubierto con PP.
 - Etapa de secado opcional: una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno. Tal etapa de secado puede ser mecánica, colocando la capa de PP en una cámara a baja presión, o sometiendo la capa de PP a un flujo de gas nitrógeno. Al final de dicha etapa de secado, la capa de PP tiene por ejemplo un contenido en disolvente de menos del 0,5% en peso. Una etapa de secado de este tipo no es necesaria en el caso de que la capa de PP ya estuviese secada antes de la etapa de eliminación.
 - Etapa de pruebas opcional, pero ventajosa: Antes de la etapa de trituración o molienda, es ventajoso determinar uno o más parámetros que caracterizan el depósito de PP, especialmente el grado de cristalinidad, el carácter superhidrófobo de una o más caras externas (ventajosamente más caras externas) del depósito de PP, por ejemplo determinando el ángulo de contacto de agua estático en retroceso, el ángulo de contacto de agua estático en avance, el ángulo de deslizamiento de agua.
 - Etapa de trituración o molienda suave: un tratamiento de trituración o molienda suave de la capa de polipropileno con o sin la capa de soporte o parte de la misma, llevándose a cabo el tratamiento de trituración o molienda suave por medio de elementos de trituración o molienda de modo que durante la etapa de contacto de los elementos de trituración o molienda con la capa de polipropileno, con el soporte o parte(s) del mismo, la temperatura de la capa de polipropileno y partes de la misma se mantiene al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C , lo más preferiblemente al menos 50°C) por debajo del punto de fusión del polipropileno, realizándose dicho tratamiento de trituración o molienda suave en una o más etapas, posiblemente con etapas de enfriamiento intermedias, hasta alcanzar un tamaño de partícula promedio en peso de menos de $1000 \mu\text{m}$, ventajosamente por debajo de $100 \mu\text{m}$,

preferiblemente por debajo de 50 μm , tal como comprendido entre 5 μm y 75 μm , lo más preferiblemente entre 7 μm y 40 μm .

5 El tratamiento de trituración o molienda suave se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un líquido en el que el polipropileno no es soluble, ventajosamente en un medio acuoso líquido. La etapa de trituración suave también puede realizarse a baja temperatura, tal como a una temperatura por debajo de -40°C , es decir de modo que el PP se vuelve frágil.

10 El soporte puede seleccionarse de modo que pueda romperse más fácilmente que el PP, por ejemplo de modo que el soporte se rompa en partículas con un tamaño menor que el tamaño de las partículas de PP.

Cuando se usa un recubrimiento de soporte o soporte que se disgrega en agua o soluble en agua, el soporte o la capa de soporte pueden eliminarse durante la etapa de trituración/molienda en húmedo.

15 - Etapa de secado opcional: una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno. Tal etapa de secado puede ser mecánica, colocando la capa de PP en una cámara a baja presión, o sometiendo la capa de PP a un flujo de gas de aire. Al final de dicha etapa de secado, la capa de PP tiene por ejemplo un contenido en agua de menos del 0,5% en peso. Una etapa de secado de este tipo no es necesaria en el caso de que la capa de PP ya estuviese secada antes de la etapa de eliminación.

20 - Etapa de separación de partículas opcional: dicha etapa puede usarse para separar partículas de soporte de partículas de PP. Una etapa de este tipo no es necesaria en el caso de que las partículas de soporte puedan usarse como carga en una composición de la invención. Cuando se usa una capa de soporte o soporte que se disgrega o soluble en agua, el material del soporte/capa de soporte puede eliminarse mediante la etapa de lavado con agua, con o sin etapa de flotación, seguido por una o más etapas de secado opcionales. La etapa de separación también puede comprender una clasificación de las partículas de PP en función de sus propiedades hidrófobas, en función de su tamaño (por ejemplo para eliminar partículas con un tamaño de menos de 3 μm , ventajosamente de menos de 5 μm , para eliminar partículas que tienen un tamaño mayor de 100 μm).

25 - Tratamiento de superficie opcional de las partículas: Las partículas antes o después de la etapa de separación anterior pueden tratarse en su superficie para dotar a las partículas de propiedades de superficie específicas. Un tratamiento de este tipo es por ejemplo una etapa de fluoración, realizada tras un tratamiento de descarga de corona y/o un tratamiento de irradiación UV. El tratamiento de corona se realiza en una condición general, por ejemplo, la distancia entre la punta del electrodo y la base tratada dentro del intervalo de 0,2-5,0 mm. La cantidad de procesamiento es de 5 W.minuto/m² o más por 1 m² de partículas de polipropileno, preferiblemente dentro del intervalo de 5-200 W.minuto/m², y más preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 180 W.minuto/m². El procedimiento de tratamiento de irradiación ultravioleta comprende irradiar ultravioleta que tiene una longitud de onda dentro del intervalo de 200-400 μm sobre la superficie del material de base de plástico. Tal tratamiento de oxidación o activación de superficie se controla de modo que la temperatura local en la superficie de las partículas se mantenga por debajo del punto de fusión del PP, por ejemplo más de 20°C por debajo del punto de fusión del PP. En el tratamiento de fluoración, por ejemplo, se pone en contacto gas flúor con las superficies de las partículas de polipropileno en presencia de oxígeno para formar una zona de oxidación de superficie sobre las mismas. Por ejemplo, se realiza dentro del intervalo de una concentración de gas flúor dentro del intervalo del 5-40% (de manera preferible aproximadamente el 20%) en volumen en presencia de una concentración de oxígeno dentro del intervalo de 60-95% (de manera preferible aproximadamente el 80%) en volumen. Es preferible que la presión sea comparativamente baja para realizar fácilmente la operación y la regulación de la reacción. Especialmente, es preferible que la presión sea de 50 Pa o menos. Un tipo de tratamiento de fluoración puede seleccionarse de o bien un tipo discontinuo o bien un tipo continuo. La temperatura de tratamiento está habitualmente dentro del intervalo de 10°C - 100°C , preferiblemente dentro del intervalo de 10°C - 40°C . El tiempo de tratamiento difiere con la concentración del gas flúor, la presión del mismo, la temperatura de tratamiento, y similares, estando habitualmente dentro del intervalo de 10 segundos a 2 horas, preferiblemente 30-60 segundos. Durante la etapa de fluoración, las partículas se mantienen ventajosamente en movimiento, por ejemplo usando un lecho fluidizado, siendo el gas para mantener en suspensión las partículas el gas que contiene flúor. Durante el tratamiento con flúor, se añade flúor ventajosamente para mantener bastante constante la concentración de flúor en el reactor discontinuo o con el reactor de lecho fluidizado o para aumentar la concentración de flúor. Tras el tratamiento de fluoración, se elimina el gas que no ha reaccionado del recipiente, y el interior del mismo se sustituye y ventila eficazmente por gas inactivo para producir partículas de polipropileno tratadas por fluoración.

60 La invención también se refiere a una composición adaptada para formar tras el mezclado con agua y tras el endurecimiento una estructura sólida que tiene al menos una cara externa hidrófoba, en la que dicha composición comprende:

65 - mezclar opcionalmente con líquido o componente seco tal compuesto alcohólico, para preparar una composición

para mortero, cemento u hormigón, para preparar una premezcla para cemento o mortero, etc.

5 En un ejemplo específico, usando xileno como disolvente único en el método dado a conocer anteriormente en el presente documento, y usando diversos PP con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 5000 y 30000, se prepararon diversas disoluciones de PP/xileno con un contenido en peso de PP del 5%.

Las diferentes disoluciones de PP se filtraron y se vertieron en diferentes recipientes, cuya parte inferior estaba dotada de una placa de vidrio que actuaba como soporte.

10 El xileno se evaporó a una temperatura comprendida entre 25°C y 50°C. Tras la evaporación completa del disolvente, la placa de vidrio estaba dotada de una capa de PP gruesa porosa y blanca, teniendo dicha capa un grosor de aproximadamente 1 cm.

15 Para cada recipiente, se sacó la placa de vidrio con la capa de PP del recipiente y se sometió a un secado con aire a 70°C durante 1 minuto para garantizar que el contenido en xileno en la capa de PP estaba muy por debajo del 0,5% en peso. Se analizaron las superficies superiores de las capas de PP, y parece que dicha cara superior de capa de PP tenía:

20 - una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 μm ; comprendida entre 1,1 μm y 20 μm , preferiblemente entre 5 μm y 16 μm , y /o

25 - un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.

La capa de PP se eliminó de la placa de vidrio, al tiempo que no se destruía la estructura porosa de la capa de PP.

30 Para la trituration, existen diversas posibilidades, tales como enfriar el PP en nitrógeno líquido y martillar la capa de PP frágil, trituration suave en presencia de un líquido.

Tras la operación de trituration, las partículas de PP tenían un tamaño de menos de 50 μm . Se eliminaron partículas con un tamaño de menos de 5 μm . El tamaño de partícula promedio en peso era de aproximadamente 30 μm .

35 Las partículas de PP tenían una densidad aparente de menos de 0,2 (el peso de 1 litro de partículas de PP no compactadas era de 200 gramos), y se caracterizaron por una tasa de compresión de aproximadamente 2,5, siendo la densidad aparente de las partículas de PP tras la compactación bajo 11000 kg/cm^2 de aproximadamente 0,54.

Todas las partículas de PP se caracterizaron por

40 - una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 μm ; comprendida entre 0,1 μm y 50 μm , ventajosamente entre 1,1 μm y 20 μm , preferiblemente entre 5 μm y 16 μm , y /o

45 - un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.

Las partículas pueden mezclarse en seco con materiales fibrosos, para volver dicho material hidrófobo o más hidrófobo.

50 El método también era adecuado con otro PP, tal como PP injertado (tal como con anhídrido maleico para aumentar la unión con diversos materiales).

55 Se repitió el método dado a conocer anteriormente en el presente documento excepto porque el soporte era un soporte de cal hidratada seca, que se pretrató con xileno, antes de comenzar el depósito de PP. Tras depositar la capa de PP sobre el soporte de cal, se colocó el soporte de cal con la capa de PP en un baño acuoso (temperatura por debajo de 60°C por ejemplo) que contenía algo de ácido, tal como ácido cítrico, ácido clorhídrico, etc. (ácido o ácidos que no atacan al PP pero muy adecuados para atacar y/o solubilizar y/o disgregar el soporte de cal). Tras lavar y secar la capa de PP, se somete la capa de PP a una trituration suave.

60 De una manera esperada, parece que sustancialmente todas las partículas de PP que salen de la trituration o molienda suave eran superhidrófobas (ángulo estático en retroceso de más de 140°, tal como comprendido entre 145° y 160°, así como ángulo de contacto de agua estático en avance de más de 140°, tal como comprendido entre 145° y 160°, a pesar del hecho de que el grosor de la capa era de más de 1 cm.

65 Las partículas de PP también puede tratarse posteriormente, por ejemplo para tener una superficie fluorada.

Por ejemplo, las partículas se someten en primer lugar a un tratamiento de descarga de corona y/o un tratamiento de irradiación UV. El tratamiento de corona se realiza en una condición general, por ejemplo, la distancia entre la punta del electrodo y la base tratada dentro del intervalo de aproximadamente 2 a 3 mm. La cantidad de procesamiento es de 25 W.minuto por 1 m² de partículas de polipropileno. El procedimiento de tratamiento de irradiación ultravioleta comprende irradiar ultravioleta que tiene una longitud de onda dentro del intervalo de 200-400 μm sobre la superficie del material de base de plástico. Tal oxidación de superficie o tratamiento de activación se controla de modo que la temperatura local en la superficie de las partículas se mantiene por debajo del punto de fusión del PP, por ejemplo más de 20°C por debajo del punto de fusión del PP. Para el tratamiento de fluoración, se pone en contacto gas flúor con las superficies de las partículas de polipropileno pretratadas mediante descarga de corona o mediante irradiación UV, en presencia de oxígeno para formar una zona de oxidación de superficie sobre la misma. Por ejemplo, se realiza dentro del intervalo de una concentración de gas flúor de aproximadamente el 20% en volumen en presencia de una concentración de oxígeno de aproximadamente el 80% en volumen. Es preferible que la presión (20 Pa) sea comparativamente baja para realizar fácilmente la operación y la regulación de la reacción. La temperatura de tratamiento es de entre 20 y 40°C. El tiempo de tratamiento era de aproximadamente 15 minutos. Durante la etapa de fluoración, las partículas se mantuvieron en movimiento.

También se encontró que las partículas de PP de la invención tenían propiedades protectoras contra insectos, suciedad y parásitos, tales como ectoparásitos reptantes, piojos, ácaros, parásitos excavadores, moscardones, larvas, endoparásitos microscópicos y más grandes.

Las partículas de PP de la invención pueden usarse como tales o como una mezcla con otras partículas, tales como partículas hidrófobas, tales como partículas de dióxido de silicio recubiertas hidrófobas.

Las partículas de la invención eran adecuadas para añadirse a diversas composiciones para lograr al menos una cara superior o externa superhidrófoba.

Descripción de ejemplos de composiciones de la invención

Composiciones de yeso de la invención

Se preparó una composición de moldeo de enlucido libre de talco fibrosa mezclando enlucido de yeso, wollastonita fibrosa, perlita expandida fina, carga sólida (arena, ceniza volante y pirofilita), y partículas de PP de la invención (por ejemplo partículas de los ejemplos, tales como partículas de PP no fluoradas, partículas de PP fluoradas y mezclas de las mismas).

La composición comprende en peso aproximadamente el 50-70% de enlucido de yeso, el 5-20% de wollastonita fibrosa, el 5-25% de perlita expandida fina, el 0-40% de una carga seleccionada del grupo que consiste en arena, ceniza volante, pirofilita y mezclas de las mismas, y el 1-5% de partículas de PP de la invención. Se observó que la composición sobre el soporte de cartón tenía una mejor propiedad de flujo que la misma composición sin partículas de PP de la invención.

Tras mezclar la composición con agua, se depositó la composición sobre un soporte de cartón, de modo que tras secar el grosor de la capa de enlucido era de aproximadamente 0,7 cm. Tras el endurecimiento, se examinó la cara externa superior. Dicha cara externa superior tenía:

- una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 μm ; comprendida entre 0,1 μm y 50 μm , ventajosamente entre 1,1 μm y 20 μm , preferiblemente entre 5 μm y 16 μm , y /o
- un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.

Composiciones de hormigón de la invención

Se ha preparado hormigón tal como sigue: se mezclan en seco aproximadamente 5 kg de perlita con partículas de PP (1 kg) (por ejemplo partículas de los ejemplos, tales como partículas de PP no fluoradas, partículas de PP fluoradas y mezclas de las mismas) para formar perlita recubierta. Dicha mezcla seca puede formar una carga lista para usar para diversos usos.

Después de eso, se mezclaron en seco 75 kg de piedra pómez, aproximadamente 120 kg de cemento. Se añadieron y se mezclaron 4 kg adicionales de partículas de PP de la invención. Entonces se mezcló en seco la perlita recubierta con la mezcla de cemento. La mezcla seca así lograda puede formar una mezcla de hormigón lista para usar, tras añadir agua.

Entonces se añadió una cantidad suficiente de agua, mientras se mezclaba la composición para lograr una suspensión.

Se vertió el hormigón en un molde. Se observó que el vertido era más fácil cuando se usaban partículas de PP de la invención, que la composición de hormigón similar sin dichas partículas de PP. La superficie superior tras el endurecimiento era superhidrófoba.

5 Se repitió la composición de hormigón anterior excepto porque se añadió gluconato de sodio de modo que el agente retardante estaba presente en la composición seca (antes de añadir el agua) a la tasa del 1% en peso. También estaba presente un agente dispersante (sal de calcio del condensado de ácido naftalenosulfónico y formaldehído) a la tasa del 1%. Se observó que el efecto retardante era mayor cuando la composición de hormigón comprendía partículas de PP de la invención. La superficie externa superior era hidrófoba y tenía propiedades antigrafiti.

10 Se colocó la mezcla seca de cemento / partículas de PP de la invención en una bolsa para comparar su estabilidad con respecto a la de cemento común colocado en una bolsa similar. La mezcla de cemento / partículas de PP mantuvo durante un periodo más largo su aspecto pulverulento y su capacidad para formar una pasta uniforme tras mezclarse con agua.

15 Las partículas de PP de la invención también pueden usarse en otra composición para garantizar mejores propiedades hidrófobas, tales como en pinturas, materiales de aislamiento, paredes de papel, material de formación de espuma con poros abiertos y/o cerrados, etc.

REIVINDICACIONES

1. Partículas superhidrófobas pulverulentas que tienen un carácter superhidrófobo tal que una gota de agua de 100 μl colocada sobre una capa continua de dichas partículas, en un plano horizontal, define al menos un ángulo de contacto de agua estático en retroceso de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°, y/o, pero ventajosamente también, un ángulo de contacto de agua estático en avance de más de 135°, ventajosamente de más de 140°, preferiblemente por encima de 145°, especialmente desde 145° hasta 160°, teniendo dicha superficie superhidrófoba un ángulo de deslizamiento de agua de menos de 10°, preferiblemente menos de 6°, teniendo dichas partículas superhidrófobas un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 μm , en las que dichas partículas comprenden sustancialmente sólo compuestos solubles o miscibles en xileno, mediante lo cual al menos el 90% en peso, ventajosamente al menos el 95% en peso de dichos compuestos solubles o miscibles en xileno es polipropileno,
- en las que dichas partículas no compactadas tienen una densidad aparente de menos de 0,7, ventajosamente de menos de 0,5, preferiblemente menos de 0,3,
- pudiendo obtenerse dichas partículas superhidrófobas mediante un método que comprende las siguientes etapas:
- una etapa de preparación para preparar una disolución de polipropileno en un sistema de disolventes que tiene un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 200°C a presión atmosférica, conteniendo dicha disolución menos del 10% en peso, ventajosamente menos del 5% en peso de compuesto(s) soluble(s) en dicha disolución diferente(s) de polipropileno, preparándose dicha disolución a una temperatura por debajo del punto de ebullición del sistema de disolventes,
 - una etapa de depósito para formar una capa de polipropileno sobre un soporte sólido insoluble en el sistema de disolventes, en el que dicha capa de polipropileno se logra evaporando el disolvente a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos 5°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, llevándose a cabo dicha etapa de depósito de modo que el grosor de la capa sea mayor de 1 mm, ventajosamente comprendido entre 1 mm y 20 mm, preferiblemente entre 5 mm y 20 mm,
 - una etapa de eliminación del disolvente para lograr una capa de polipropileno con un contenido en disolvente de menos del 5% en peso, ventajosamente de menos del 3% en peso;
 - opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno;
 - opcionalmente una etapa de eliminación de polipropileno para eliminar la capa de polipropileno al menos parcialmente del soporte sólido,
 - opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno; y
 - un tratamiento de trituración o molienda suave de la capa de polipropileno con o sin la capa de soporte o parte de la misma, llevándose a cabo el tratamiento de trituración o molienda suave por medio de elementos de trituración o molienda de modo que durante la etapa de contacto de los elementos de trituración o molienda con la capa de polipropileno, con el soporte o parte(s) del mismo, la temperatura de la capa de polipropileno y partes de la misma se mantiene al menos 10°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, realizándose dicho tratamiento de trituración o molienda suave en una o más etapas, posiblemente con etapas de enfriamiento intermedias, hasta alcanzar un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 μm .
2. Partículas según la reivindicación 1, que tienen un tamaño de partícula de menos de 500 μm , con una capa externa que contiene polipropileno que tiene un grosor de menos de 100 μm , ventajosamente menos de 50 μm .
3. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tienen una capa externa que contiene polipropileno que tiene una porosidad interna, teniendo dichas partículas como tales una densidad aparente de menos de 0,8, ventajosamente de menos de 0,7, preferiblemente de menos de 0,6.
4. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo dichas partículas una tasa de compresión de más de aproximadamente 2.
5. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tienen un tamaño de partícula promedio en peso comprendido entre 1 μm y 200 μm , ventajosamente entre 3 μm y 100 μm , preferiblemente entre 5 μm y 75 μm , lo más preferiblemente entre 7 μm y 40 μm , estando dichas partículas de manera ventajosa sustancialmente libres de partículas con un tamaño de menos de 3 μm ,

ventajosamente de menos de 5 μm .

- 5 6. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el PP es un PP injertado o PP funcionalizado, teniendo dicho PP injertado o PP funcionalizado una afinidad superior a unirse a material sólido que contiene silicio.
7. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que las partículas de PP tienen una superficie externa al menos parcialmente fluorada.
- 10 8. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dichas partículas al menos una capa externa que comprende sustancialmente sólo compuestos solubles o miscibles en xileno o en otros sistemas de disolventes de polipropileno, comprendiendo dicha capa externa al menos el 90% en peso de polipropileno.
- 15 9. Partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la capa de polipropileno, antes de someterse a un tratamiento de trituración o molienda suave, tiene una capa externa que tiene:
- 20 - una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 μm ; comprendida entre 0,1 μm y 50 μm , ventajosamente entre 1,1 μm y 20 μm , preferiblemente entre 5 μm y 16 μm , y /o
- un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.
- 25 10. Partículas según la reivindicación 9, en las que la capa de polipropileno, antes de someterse a un tratamiento de trituración o molienda suave, tiene una capa externa que tiene:
- 30 - una rugosidad de superficie expresada como media cuadrática medida con un factor de aumento de 5, es decir a una escala de aproximadamente 2,2 mm, así como con un factor de aumento de 50, es decir a una escala de aproximadamente 220 μm ; comprendida entre 0,1 μm y 50 μm , ventajosamente entre 1,1 μm y 20 μm , preferiblemente entre 5 μm y 16 μm , y
- 35 - un factor de rugosidad de Wenzel (definido como la razón entre el área de superficie real y el área de superficie aparente) por encima de 1,2, ventajosamente por encima de 1,3, tal como comprendido entre 1,4 y 3, o más.
11. Producto sólido que tiene una cara dotada de una cantidad suficiente de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para volver dicha cara hidrófoba, ventajosamente superhidrófoba.
- 40 12. Composición adaptada para formar tras mezclarse con agua y tras el endurecimiento una estructura sólida que tiene al menos una cara externa hidrófoba, ventajosamente superhidrófoba, en la que dicha composición comprende:
- 45 - un material reactivo adaptado para formar tras la reacción con agua y tras el endurecimiento un aglutinante sólido;
- de manera opcional pero ventajosa al menos una carga sólida inerte, preferiblemente al menos una carga sólida mineral inerte, y
- una cantidad suficiente comprendida entre el 0,1% en peso y el 10% en peso de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 50 13. Composición según la reivindicación 12, que comprende al menos un retardador para retardar el comienzo del endurecimiento del aglutinante, siendo dicho aglutinante ventajosamente un aglutinante hidráulico, un aglutinante no hidráulico, o una mezcla de los mismos.
- 55 14. Método de preparación de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas:
- 60 - una etapa de preparación para preparar una disolución de polipropileno en un sistema de disolventes que tiene un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 200°C a presión atmosférica, conteniendo dicha disolución menos del 10% en peso, ventajosamente menos del 5% en peso de compuesto(s) soluble(s) en dicha disolución diferente(s) de polipropileno, preparándose dicha disolución a una temperatura por debajo del punto de ebullición del sistema de disolventes,
- 65 - una etapa de depósito para formar una capa de polipropileno sobre un soporte sólido insoluble en el sistema de disolventes, en el que dicha capa de polipropileno se logra evaporando el disolvente a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos 5°C por debajo del

- punto de fusión del polipropileno, llevándose a cabo dicha etapa de depósito de modo que el grosor de la capa sea mayor de 1 mm, ventajosamente comprendido entre 1 mm y 20 mm, preferiblemente entre 5 mm y 20 mm, lo más preferiblemente entre 10 mm y 20 mm,
- 5 - una etapa de eliminación del disolvente para lograr una capa de polipropileno con un contenido en disolvente de menos del 5% en peso, ventajosamente de menos del 3% en peso;
- opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno;
- 10 - opcionalmente una etapa de eliminación de polipropileno para eliminar la capa de polipropileno al menos parcialmente del soporte sólido,
- opcionalmente una etapa de secado a una temperatura por debajo del punto de fusión del polipropileno, ventajosamente al menos por debajo del punto de reblandecimiento del polipropileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo del punto de fusión del polipropileno; y
- 15 - un tratamiento de trituración o molienda suave de la capa de polipropileno con o sin la capa de soporte o parte de la misma, llevándose a cabo el tratamiento de trituración o molienda suave por medio de elementos de trituración o molienda de modo que durante la etapa de contacto de los elementos de trituración o molienda con la capa de polipropileno, con el soporte o parte(s) del mismo, la temperatura de la capa de polipropileno y partes de la misma se mantiene al menos 10°C por debajo del punto de fusión del polipropileno, realizándose dicho tratamiento de trituración o molienda suave en una o más etapas,
- 20 posiblemente con etapas de enfriamiento intermedias, hasta alcanzar un tamaño de partícula promedio en peso de menos de 1000 μm .
15. Método según la reivindicación anterior, en el que el tratamiento de trituración o molienda suave se lleva a cabo en presencia de un líquido en el que el polipropileno no es soluble, ventajosamente en un medio acuoso líquido.
- 25

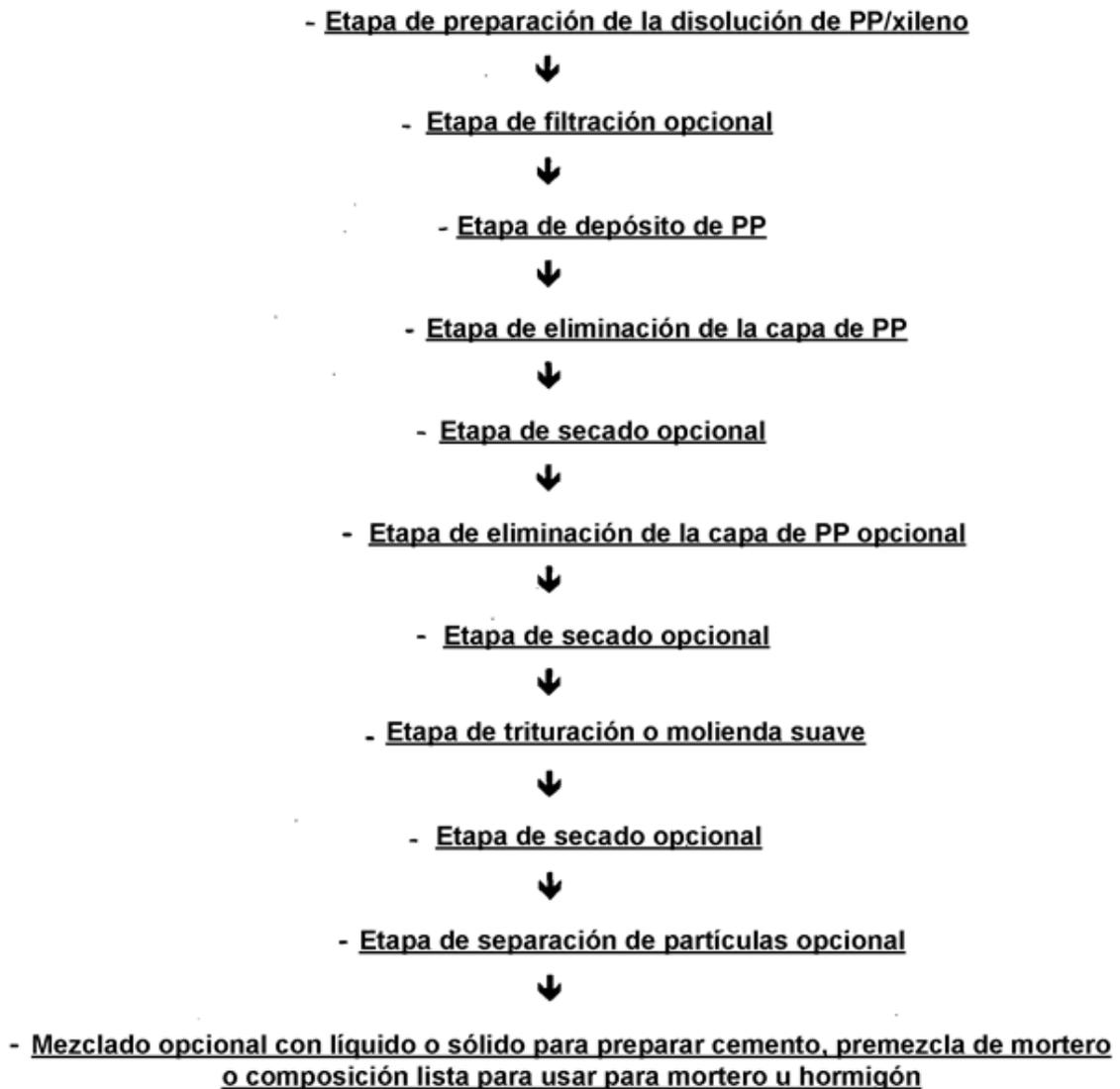


Figura 1