

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 999**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2013 PCT/IT2013/000175**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2013 E 13756700 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2864522**

54 Título: **Método para el tratamiento de superficies metálicas para conferir a las mismas una alta hidrofobicidad y oleofobicidad**

30 Prioridad:

21.06.2012 IT RM20120291

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

17.03.2017

73 Titular/es:

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (50.0%)
Piazzale Aldo Moro, 7
00185 Roma, IT y
ENEA - ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E L'AMBIENTE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAIMONDO, MARIAROSA;
BEZZI, FEDERICA;
BLOSI, MAGDA y
MINGAZZI, CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 999 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

Método para el tratamiento de superficies metálicas para conferir a las mismas una alta hidrofobicidad y oleofobicidad

La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de superficies metálicas.

- 5 En muchos campos industriales desde hace mucho tiempo existe la necesidad de intervenir sobre las superficies metálicas, con la finalidad de conferir a las mismas altas características de hidrofobicidad (repelencia al agua) y oleofobicidad (repelencia al aceite). Como es conocido por los expertos en la técnica de diferentes sectores industriales, en los que los metales o sus aleaciones constituyen importantes partes estructurales e interfaces, la posibilidad de proporcionar una superficie metálica con alta hidrofobicidad da como resultado las ventajas de evitar la adhesión de suciedad y contaminantes de diferente naturaleza, también de origen biológico, evitar la formación de hielo y escarcha en condiciones medioambientales adversas, limitar eficazmente el fenómeno de desgaste y corrosión, reducir, o incluso evitar, el fenómeno de ensuciamiento debido a los diferentes agentes, permitir condiciones de fluido más favorables en las proximidades de la superficie, con las consiguientes ganancias también en términos de energía.
- 10
- 15 A partir de los beneficios anteriormente enumerados puede dar como resultado inmediatamente que los campos de navegación, el sector naval en general y aeroespacial, están entre los más sensibles en investigación que buscan impartir a las superficies metálicas una alta hidrofobicidad y oleofobicidad.

Se sabe que la hidrofobicidad de una superficie y, por lo tanto, su grado de repelencia al agua, depende de la combinación apropiada de las características estructurales, en términos de tamaño de la rugosidad, y la energía de la misma superficie, a su vez relacionadas con la composición química. Convencionalmente, una superficie se define como hidrófoba cuando el ángulo de contacto (Θ) que la misma forma con una gota de agua es mayor que 90° , considerándose que la hidrofobicidad aumenta gradualmente a medida que el ángulo de contacto Θ sobrepasa este umbral. La superhidrofobicidad se logra cuando el ángulo de contacto de la superficie con una gota de agua es mayor que 150° . Análogamente, cuanto mayor es el ángulo de contacto que forma la superficie con una gota de aceite, mayor es el grado de oleofobicidad.

20

25

Además de la evaluación del ángulo de contacto estático Θ (hidrofobicidad estática), existen otros parámetros dinámicos que definen el comportamiento hidrófobo de una superficie (hidrofobicidad dinámica). La hidrofobicidad dinámica se refiere a la capacidad de una gota de agua de "rodar" o "deslizarse" a lo largo de superficie, y después dejar la misma una vez que el ángulo de inclinación comienza a aumentar. Experimentalmente, la hidrofobicidad dinámica puede expresarse de dos maneras, por medio del valor mínimo del ángulo de inclinación que la superficie debe presentar con el fin de producir la "rodadura" o el "deslizamiento" de una gota de tamaño conocido, o por medio de la medición del valor de histéresis (diferencia) entre el ángulo de contacto con el cual una gota de volumen conocido avanza (Θ_A) sobre un plano inclinado y el ángulo of recesión (Θ_R).

30

A este respecto, con el fin de activar un mecanismo real de autolimpieza sobre la superficie, es necesario que las gotitas de agua depositadas tengan la capacidad de "abandonar" la superficie propiamente dicha, arrastrando con ellas, mediante un mecanismo de rodadura o deslizamiento, las partículas de suciedad y retirar sus residuos de la superficie. En consecuencia, con el fin de que la retirada de suciedad tenga la máxima eficacia, el deslizamiento o rodadura de las gotas sobre la superficie debe ser posible que tenga lugar en ángulos de inclinación bajos de la superficie (ángulo de inclinación bajo es equivalente una hidrofobicidad dinámica alta). En la bibliografía, la hidrofobicidad dinámica se mide con respecto al comportamiento de una gotita de agua de $30 \mu\text{l}$.

35

40

La bibliografía pertinente muestra cómo la relación entre hidrofobicidad estática e hidrofobicidad dinámica es compleja y, en muchos casos, incluso si el ángulo de contacto estático es suficientemente alto ($> 150^\circ$), éste no corresponde a una suficiente hidrofobicidad dinámica. Esto se debe a que la interacción de la gotita con la superficie depende de una manera más o menos directa de la rugosidad y energía de la superficie, sus movimientos sobre la misma se ven afectados por los parámetros adicionales, tales como falta de homogeneidad física, diferencias en la química y composición, tamaño de partícula, etc., la influencia de los cuales es difícil de interpretar.

45

Otra propiedad funcional de gran interés para las superficies metálicas es la oleofobicidad, es decir, la repelencia frente a aceites, grasas, etc. La provisión de esta propiedad adicional a la superficie metálica permite evitar físicamente la adhesión de partículas de suciedad y grasa, con el fin de implementar además el desempeño de la "autolimpieza". El grado de oleofobicidad de una superficie depende en gran medida de la energía de la superficie propiamente dicha, o mejor aún, de la diferencia entre la tensión superficial de la sustancia aceitosa y la energía de la superficie propiamente dicha; la más baja será la última, la más alta la repelencia de la superficie hacia la adhesión de sustancias con mayor tensión superficial. En la bibliografía, está documentada la dificultad de generar superficies oleóforas, especialmente debido a la necesidad de tener energías de superficie extremadamente bajas ($<5\text{mN/m}$) [Tsuji K. Et al. Angewyete Chemie- Edición internacional en Inglés 1997 36 (9), 1011-1012].

50

55

Hasta ahora, las soluciones para impartir una alta hidrofobicidad a superficies metálicas han resultado ser particularmente complejas y costosas y, por lo tanto, no adecuadas a ser aplicadas a escala industrial. De hecho, estas soluciones requieren típicamente materiales costosos, tiempos de preparación prolongados y procedimientos

de múltiples etapas, además de dar como resultado ángulos de contacto dinámicos generalmente superiores a 10°. Asimismo, en general los tratamientos de la técnica anterior proporcionan la necesidad de usar disolventes orgánicos, los cuales, como es conocido, en una escala industrial implican una serie de problemas medioambientales, así como problemas relacionados con la seguridad y la salud de los trabajadores a cargo del tratamiento.

Un método para revestir sustratos metálicos según la técnica anterior se describe en el documento de patente DE102007029668, en el que se describe un catalizador alcalino y se usa vapor para formar grupos hidroxilo en una etapa de funcionalización. Trabajando en catálisis básica, según el documento de patente DE102007029668 existe la necesidad de crear tales condiciones que produzcan la densificación del revestimiento. Por este motivo, D1 describe (párrafo 0055) un tratamiento térmico a temperaturas crecientes, en medio controlado (aire o gas inerte a alta temperatura).

Los documentos de patente DE1020077526, DE102010011185, WO2005066388, WO2008083310 y EP1142845 describen métodos similares para revestir un sustrato metálico que comprende un revestimiento sol con un alcóxido metálico con un catalizador ácido; consolidar en dos etapas la capa obtenida, implicando la primera etapa un tratamiento con agua; y otros tratamientos con disoluciones que contienen compuestos de alquilsilano.

El objeto de la presente invención es proporcionar superficies metálicas que presentían una alta hidrofobicidad y oleofobicidad sin comprometer su realización a escala industrial.

El objeto de la presente invención es un método para el tratamiento de superficies metálicas, caracterizado porque comprende consecutivamente:

- una etapa de depositar un revestimiento de óxido metálico, en la que sobre una superficie metálica se deposita un sol producido a partir de una suspensión coloidal en agua de uno o más alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ en presencia de un catalizador ácido,

en la que:

M está comprendida en el grupo que consiste en Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr;

R es una cadena alifática C_1 - C_4 lineal o ramificada;

- una etapa de consolidación, en la que dicho revestimiento se somete a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C;

- una etapa de funcionalización, en la que dicho revestimiento se trata con agua hirviendo para formar grupos hidroxilo;

- una segunda etapa de consolidación, en la que dicho revestimiento se somete a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C, y

- una etapa de activación química superficial, en la que dicho revestimiento se trata con un compuesto de alquilsilano. Preferiblemente, en dicha etapa de activación química superficial, dicho compuesto de alquilsilano es fluorado.

Preferiblemente, el método incluye una tercera etapa de consolidación, en la que, después de ser tratado con un compuesto de alquilsilano, dicho revestimiento se somete a una temperatura comprendida entre 50°C y 300°C.

Preferiblemente, la etapa de deposición hace posible que dicho sol se deposite mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización y revestimiento por centrifugación.

Preferiblemente, dicho revestimiento tiene un espesor comprendido entre 50 y 500 nm.

Preferiblemente, en dicha etapa de fluoración dicho revestimiento se trata con un compuesto fluorado mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización y revestimiento por centrifugación.

Preferiblemente, dicho compuesto fluorado es un flúor-alquilsilano.

Un objeto adicional de la presente invención es un componente metálico que tiene un revestimiento de superficie producido por el método que forma el objeto de la presente invención.

Para mayor entendimiento de la invención, a continuación se proporcionan algunas realizaciones con fines ilustrativos y no limitativos.

Ejemplos

A continuación, se describe un método para el tratamiento de superficies metálicas según una realización preferida de la presente invención. Con fines de comparación el método también se aplicó sobre una superficie cerámica y una superficie de vidrio.

- 5 Siempre con fines de comparación, el método se repitió sobre las mismas superficies metálicas con el único cambio de que en la etapa de preparación del sol, se usó alcohol isopropílico como disolvente en lugar de agua.

En particular, la superficie metálica usada es aluminio, y la superficie cerámica es gres porcelánico y la superficie de vidrio es vidrio de sodio-calcio (Superfrost-Carlo Erba), todos adecuadamente desgrasados y pretratados.

- 10 A continuación, se presentan las etapas de procedimiento de una realización preferida del método objeto de la presente invención.

Preparación de un sol que comprende nanopartículas de alúmina (Al_2O_3)

- 15 Se preparó una suspensión coloidal de alúmina por peptización de tri-sec butóxido de aluminio 0,5M en disolución acuosa en presencia de ácido nítrico como el catalizador ácido. Las reacciones de hidrólisis y condensación que produjeron la formación del sol tuvieron lugar manteniendo el sistema bajo agitación a 80°C. Las relaciones en moles del sol son como sigue: tri-sec butóxido de aluminio: agua: ácido nítrico = 1 :100:0,07

Tratamiento

- 20 Las superficies bajo examen (metal, cerámica y vidrio) se sometieron a una operación de "revestimiento por inmersión" en el sol a temperatura ambiente. La operación de "revestimiento por inmersión" se realizó con una velocidad de inmersión y emersión de 120 mm/min y un tiempo de remojo en el sol de 5 segundos. Una vez que cada sustrato haya emergido del sol, el agua del disolvente se evapora provocando la transición al estado de gel formado por nanopartículas de Al_2O_3 parcialmente hidrolizado.

Después de evaporarse el agua, los sustratos se trataron térmicamente en un horno a 400°C durante 10 minutos con el fin de retirar los residuos orgánicos y producir la densificación del revestimiento formado.

- 25 Para optimizar la adhesión entre la película y la superficie, antes de la deposición el sustrato preferiblemente se lava y activa, por ejemplo, mediante ataques ácidos/básicos de las superficies, tratamiento térmico en aire, por mecanizado u otros.

Posteriormente, para provocar la reactividad de la superficie con la formación de grupo funcionales hidroxilo y para modular la rugosidad de superficie a escala manométrica, las superficies tratadas se sumergieron en agua hirviendo durante 30 minutos y de nuevo se trataron térmicamente en un horno a 400°C durante 10 minutos.

- 30 Finalmente, las superficies tratadas se sometieron a posterior operación de "revestimiento por inmersión" en una disolución que contenía un compuesto de alquilsilano. En particular, el compuesto usado es un flúor-alquilsilano comercializado por la compañía EVONIK con el código F8263.

La operación de "revestimiento por inmersión" ha sido realizada con una velocidad de inmersión y emersión de 120 mm/min y un tiempo de remojo de 2 minutos.

- 35 Una vez que emergieron de la disolución que contenía un compuesto de flúor-alquilsilano, las superficies tratadas se mantuvieron en una estufa a 150°C durante 15 minutos con el fin de provocar la activación química de la superficie de la película de alúmina.

- 40 Esta última etapa en un horno también puede evitarse. De hecho, la reticulación del polímero a la superficie inorgánica también puede tener lugar a temperatura ambiente con, por supuesto, tiempos de reacción más prolongados.

Cada una de las superficies tratadas con el método descrito previamente ha presentado un revestimiento totalmente transparente. Este requisito asegura impartir las propiedades deseadas sin comprometer las características estéticas (color, apariencia, etc.) sobre las superficies implicadas en el tratamiento.

Ensayo de hidrofobicidad y oleofobicidad

- 45 Las superficies tratadas como se describió previamente se sometieron a ensayos para verificar las características de: hidrofobicidad estática con agua (ángulo de contacto con agua (θ_{st})); hidrofobicidad dinámica (expresada como un ángulo de inclinación mínimo de la superficie por la cual comienza el deslizamiento de una gota de agua de 30 μl (ϑ_{dn}) y como valores de histéresis ($\vartheta_A - \vartheta_R$); oleofobicidad (ángulo de contacto con aceite parafínico (θ_{oi})); energía superficial; hidrofobicidad estática después de la abrasión.

La abrasión se llevó a cabo simulando el procedimiento operacional estandarizado en el caso de vidrio revestido para edificios (UNI EN 1096-2, apéndice E: ensayo de resistencia a la abrasión). En particular, se ha usado una almohadilla rotante de fieltro abrasiva (espesor de 10 mm ± 1 mm) con un diámetro de 5,0 cm ± 0,5 cm y funcionando a una velocidad de 30 revoluciones/minuto. En estas condiciones la almohadilla de fieltro se aplicó a las superficies tratadas con una fuerza igual a 4N y durante un tiempo igual a 30 segundos.

La Tabla I muestra los valores medidos de las características anteriores.

En la Tabla I con SM1 se indica la superficie metálica tratada con la etapa de inmersión en agua hirviendo; con SM2 se indica la superficie metálica tratada con la etapa de aplicación de un chorro de vapor de agua; con SC se indica la superficie cerámica tratada; con SV se indica la superficie de vidrio tratada; con SMalc se indica la superficie metálica tratada en la que se usa alcohol isopropílico en lugar de agua en la etapa de preparación del sol.

Tabla I

	Θ_{st} (°)	ϑ_{dn} (°)	$\vartheta_A - \vartheta_R$ (°)	Θ_{ol} (°)	Energía superficial (mN/m)	Θ_{st} (°) después de la abrasión
SM1	172 ± 8	5	0,4	130 ± 3	0,34	168 ± 3
SM2	164 ± 8	6	1,0	121 ± 3	0,58	150 ± 4
SMalc	158 ± 4	10	6,2	110 ± 2	0,18	142 ± 3
SC	161 ± 13	47,5	1,4	121 ± 8	0,50	123 ± 6
SV	116 ± 1	48	1,1	102 ± 3	0,55	115 ± 1

Los valores presentados en la Tabla I muestran los inesperados y sorprendentes efectos del método que forma el objeto de la presente invención.

De hecho, puede observarse cómo el método es más eficaz cuando se aplica sobre superficies metálicas más bien que sobre superficies cerámicas o de vidrio, y cómo el uso de agua en la etapa de preparación del sol produce mejores efectos que el uso de un alcohol. Esta evidencia es particularmente sorprendente, haciendo hincapié al mismo tiempo sobre una de las más importante ventajas de la presente invención. De hecho, la presente invención, en la que no se usan disolventes orgánicos sino agua, no sólo proporciona mejores características de hidrofobicidad y oleofobicidad a las superficies metálicas, sino que en una dimensión industrial también implica enormes ventajas en términos de seguridad, salud del personal, gestión de la producción, sostenibilidad medioambiental y económica.

También cabe destacar cómo los valores de hidrofobicidad dinámica resultan ser sorprendentemente mejores que los obtenidos sobre la superficie cerámica o sobre la superficie de vidrio.

Los valores de hidrofobicidad dinámica que se pueden encontrar en superficies metálicas tratadas con el método de la presente invención son tales como para asegurar una alta repelencia a la suciedad y contaminantes de diversos tipos, también de origen biológico, evitar en condiciones medioambientales adversas la formación de hielo y escarcha, limitar eficazmente el fenómeno de desgaste y corrosión, reducir, o incluso evitar, el fenómeno de ensuciamiento debido a los diferentes agentes, permitir condiciones dinámicas de fluido más favorables en las proximidades de la superficie, con las consiguientes ganancias también en términos de energía.

Además, las superficies indicadas como SM1 y SM2 se sometieron a ensayos para determinar la resistencia al congelamiento/descongelamiento según UNI EN 539-2 (2006). En particular, las superficies SM1 y SM2 se sometieron a ciclos sucesivos de congelamiento/descongelamiento en una cámara climática en la que se llevaron a cabo excursiones térmicas continuas de +11°C a -17°C y en la que la etapa de descongelamiento tiene lugar por medio de inmersión en agua y la posterior fase de congelamiento tiene lugar después de que el agua haya sido drenada desde el interior cámara climática. El número de ciclos de congelamiento/descongelamiento a los que se sometieron las superficies SM1 y SM2 fue igual a: 36, 119, 234, 345, 447. La evaluación de la resistencia a los ciclos de congelamiento/descongelamiento se basa en las mediciones de hidrofobicidad estática (ángulo de contacto estático) e hidrofobicidad dinámica (histéresis) después de cada uno de dichos ciclos de congelamiento/descongelamiento. En la Tabla II se presentan los valores detectados de ángulo de contacto estático e histéresis.

Tabla II

Número de ciclos	Ángulo de contacto estático (°)	Histéresis (°)
36	145 ± 3	12 ± 3

Número de ciclos	Ángulo de contacto estático (°)	Histéresis (°)
119	140 ± 2	12 ± 2
234	140 ± 5	11 ± 3
345	140 ± 5	19 ± 5
447	134 ± 3	7 ± 4

A partir de los valores recogidos en la Tabla II, es posible entender cómo incluso después de los ciclos de congelamiento/descongelamiento las superficies tratadas con el método que forma el objeto de la presente invención siguen mostrando características superiores de hidrofobicidad.

- 5 El resultado obtenido a partir de los ensayos de congelamiento/descongelamiento es una prueba adicional de la estructura a nanoescala del revestimiento confirmada por las observaciones realizadas en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (SEM-FEG), de la eficacia del método de la presente invención y de su potencial en la industria.

REIVINDICACIONES

1. Método para el tratamiento de superficies metálicas para conferir a las mismas con alta hidrofobicidad y oleofobicidad, tanto estática como dinámica, caracterizado porque comprende consecutivamente:
- 5 - una etapa de depositar un revestimiento de óxido metálico, en la que sobre una superficie metálica se deposita un sol producido a partir de una suspensión coloidal en agua de uno o más alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ en presencia de un catalizador ácido,
- en la que:
- M está comprendida en el grupo que consiste en Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr;
- R es una cadena alifática C_1-C_4 lineal o ramificada;
- 10 y en la que la transición de sol a gel es provocada por evaporación de dicha agua de dicho revestimiento;
- una etapa de consolidación, en la que dicho revestimiento se somete a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C;
- una etapa de funcionalización, en la que dicho revestimiento se trata con agua hirviendo para la realización de los grupos hidroxilo y para modular la rugosidad de superficie en la escala noométrica;
- 15 - una segunda etapa de consolidación, en la que dicho revestimiento se somete a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C, y
- una etapa de activación química superficial, en la que dicho revestimiento se trata con un compuesto de alquilsilano.
- 20 2. Método para el tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha etapa de deposición, M es Al.
3. Método para el tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en dicha etapa de funcionalización, dicho revestimiento se trata con agua hirviendo durante un tiempo de al menos 30 min.
4. Método para el tratamiento de superficies metálicas según cualquiera las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en dicha etapa de activación química superficial dicho compuesto de alquilsilano es fluorado.
- 25 5. Método para el tratamiento de superficies metálicas según cualquiera las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende una tercera etapa de consolidación, en la que después de tratar con un compuesto de alquilsilano, dicho revestimiento se somete a una temperatura entre 50°C y 300°C.
6. Método para el tratamiento de superficies metálicas según cualquiera las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de deposición posibilita que dicho sol se deposite por medio de revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización y revestimiento por centrifugación
- 30 7. Método para el tratamiento de superficies metálicas según cualquiera las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho revestimiento tiene un espesor entre 50 y 500 nm.
8. Método para el tratamiento de superficies metálicas según cualquiera las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en dicha etapa of activación química superficial dicho revestimiento se trata con un compuesto fluorado por medio de revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización y revestimiento por centrifugación.
- 35 9. Método para el tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto fluorado es un flúor-alquilsilano.
10. Elemento metálico que tiene un revestimiento de superficie realizado por el método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 40