

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 265**

21 Número de solicitud: 201631643

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)
B32B 37/14 (2006.01)
B65D 1/06 (2006.01)
B32B 38/08 (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.06.2018

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES y
CAIBA, S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TIEMBLO MAGRO, Pilar;
GARCÍA GARCÍA, Nuria;
MARTÍNEZ GÓMEZ, Aránzazu;
GARCÍA FERNÁNDEZ, Teresa;
IMBERNÓN MORA, Almudena y
BAÑOS TORRES, José Luis**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **RECUBRIMIENTO ANTIADHERENTE**

57 Resumen:

Recubrimiento antiadherente

La presente invención se refiere a un recubrimiento antiadherente libre de líquidos de impregnación y cuya superficie está caracterizada por ser superhidrófoba y superdeslizante, presentar rugosidad micrométrica y carecer de partículas nanométricas. El recubrimiento está fabricado íntegramente con compuestos listados en la lista positiva de legislación alimentaria europea. Además, la presente invención se refiere a un material que comprende dicho recubrimiento y un sustrato sólido, donde dicho sustrato sólido puede ser un envase, un contenedor, un elemento de agitación o un elemento de trasiego. Por último, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho material.

ES 2 674 265 A1

Recubrimiento antiadherente

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un recubrimiento antiadherente libre de líquidos de impregnación cuya superficie está caracterizada por ser superhidrófoba y superdeslizante, presentar rugosidad micrométrica y carecer de partículas nanométricas. El recubrimiento está fabricado íntegramente con compuestos listados en la lista positiva de legislación alimentaria europea. Además, la presente invención
10 se refiere a un material que comprende dicho recubrimiento y un sustrato sólido, donde dicho sustrato sólido puede ser una lámina, un envase, un contenedor, un elemento de agitación o un elemento de trasiego. Por último, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho material.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

Debido a las fuerzas de interacción, los fluidos se adhieren a los sustratos sólidos con los que están en contacto, lo que dificulta su deslizamiento de modo que permanecen pegados a dicho sustrato. Cuanto mayor es la viscosidad del fluido y mayor su
20 interacción con el sustrato sólido, tanto peor es el deslizamiento y tanto mayor es la cantidad de fluido que permanece pegado al sustrato. Esta adherencia y falta de deslizamiento se traduce en innumerables circunstancias poco ventajosas, como por ejemplo la pérdida de producto y ensuciamiento de las paredes de contenedores o envases que contengan fluidos. En el caso particular de los alimentos, cabe pensar en
25 palas amasadoras, tuberías, elementos de agitación, embudos, o cubas, así como en los envases con los que los productos llegan a los consumidores.

Sería muy deseable disponer de algún procedimiento por el que las superficies sólidas que están en contacto con productos líquidos pudieran comportarse como
30 antiadherentes y superdeslizantes, entendiéndose por ello superficies sobre las que los líquidos resbalaran completa y rápidamente sin dejar restos adheridos. En el caso particular de los envases destinados a los consumidores, además de una fácil extracción del producto se lograría su aprovechamiento completo, así como la eliminación de los restos que ensucian el interior de los envases y obligan a etapas de
35 lavado previas al reciclado.

Desde principios de siglo (XXI) se toma conciencia de la posibilidad de producir sintéticamente superficies con propiedades de adhesión muy especiales inspiradas en la naturaleza. Se trata de superficies donde la adhesión es mínima y el deslizamiento máximo, de tal forma que no retienen sustancias y se mantienen limpias en una gran diversidad de entornos. Los ejemplos naturales que han servido de inspiración han sido dos tipos muy diferentes de superficies:

- 5 i) las hojas repelentes al agua de la planta de Loto, inspiradora de las superficies superhidrófobas [W. Barthlott, C. N.: *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*. *Planta* **1997**; Bhushan, B.; Jung, Y. C.; *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction*. *Progress in Materials Science* **2011**, 56, 1-108; Sun. T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L.; *Bioinspired surfaces with special wettability*. *Accounts of chemical research* **2005**, 38, 644-652; Guo, Z.; Liu, W.; *Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure*. *PlantScience* **2007**, 172, 1103-1112] y
- 10 15 ii) el cáliz de la planta insectívora *Nepenthes*, inspiradora de las superficies superdeslizantes, SLIPS (Superslippery Liquid Infused Porous Surfaces) [D. Daniel, M. N. Mankin, R.A. Belisle, T. S. Wong, J. Aizenberg; *Lubricant Infused micro/nano structures surfaces with tunable dynamic omniphobicity at high temperatures*; *Applied Physics Letters*, 102, 231603 (2013)].

El desarrollo de superficies superhidrófobas ha dado lugar a multitud de trabajos de investigación y a distintas patentes y solicitudes de patente, por ejemplo la US 20060222815 A1, en las que se presentan recubrimientos basados en polímeros y partículas que se aplican sobre distintos soportes y con distintas finalidades.

25 Sin embargo, no se ha descrito una formulación que siendo superhidrófoba proporcione además carácter superdeslizante y antiadherente con relación a otros fluidos más complejos que el agua, como por ejemplo productos alimentarios, y que pueda usarse en contacto con productos de consumo humano. Esto es así debido probablemente a que no es sencillo desarrollar una superficie superhidrófoba basándose únicamente en los compuestos aprobados por la estricta legislación alimentaria en vigor que controla este tipo de materiales. Con mayor probabilidad, la dificultad principal radica en la preparación de superficies superhidrófobas estables mecánicamente y con carácter superdeslizante en contactos prolongados con fluidos, sin recurrir a la adición de elementos nanométricos (prohibidos por la legislación salvo en contadas excepciones). No se menciona en ninguna de estas patentes el

desarrollo de un recubrimiento superhidrófobo que específicamente cumpla con la normativa europea sobre materiales en contacto con alimentos. En particular, no se ha encontrado ninguna referencia al desarrollo de recubrimientos superhidrófobos que empleen únicamente partículas micrométricas (y no nanométricas) y que empleen exclusivamente compuestos químicos permitidos por la legislación alimentaria. No se menciona tampoco en las patentes (ni en artículos científicos) de recubrimientos superhidrófobos el que alguno de estos recubrimientos presente superdeslizamiento o antiadherencia respecto de algún producto alimentario durante tiempos de contacto largos (semanas o meses).

10

Por su parte las SLIPS (superficies porosas con lubricante infiltrado con comportamiento superdeslizante), han dado lugar también a trabajos científicos y patentes. Las SLIPS son superficies porosas que tienen infiltrado un líquido lubricante, que es el que está directamente en contacto con el producto a deslizar. Las superficies SLIPS se preparan necesariamente en dos pasos: un primer paso da lugar al recubrimiento poroso, y un segundo paso en el que se infiltra un lubricante en dicho recubrimiento. A diferencia de los recubrimientos superhidrófobos del párrafo anterior, en las superficies SLIPS sí está descrito el uso como recubrimientos antiadherentes o superdeslizantes de uso alimentario.

20

Por ejemplo, en la US8535779B1 se divulga un recubrimiento alimentario, antiadherente, superdeslizante que se aplica al interior de los envases en un proceso de dos pasos, un primer paso en el que se aplica una textura sobre el sustrato y un segundo paso en que se impregna la textura con un líquido lubricante. Este recubrimiento que proporciona la textura consta de polímeros (polivinilpirrolidona, polisulfona), un disolvente orgánico (DMAc, acetona) y de partículas cuyo tamaño oscila entre 5 a 500 micras pudiendo ser de diversa naturaleza (fibras de celulosa micro cristalizada, hidroxipropil celulosa, hidroxietilmetil celulosa, óxidos metálicos, ceras de carnauba y derivados, oleatos y palmitato de sodio, entre otros). El líquido de impregnación es por ejemplo un oleato o un aceite vegetal. El sustrato sólido sobre el que se aplica puede ser policarbonato y en los ejemplos se divulgan botellas de PET. Los productos contenidos en los envases son ketchup, mostaza, mahonesa, sirope, miel, mantequilla, así como productos cosméticos con dificultad para deslizarse y extraerse correctamente del envase.

35

En la WO2014145586A1 se hace referencia a un barniz con características técnicas muy similares al documento anterior.

Además de lo laborioso de su aplicación en dos pasos, en las superficies tipo SLIPS la
5 progresiva desaparición del lubricante hace necesario idear mecanismos de reposición del lubricante perdido si se desea que la propiedad se mantenga por tiempos largos. Es el caso del recubrimiento descrito en el documento WO2014145414, que es antiadherente, y superdeslizante y se aplica a todo tipo de envase, contenedor o utensilio en contacto con alimento. Este recubrimiento lo
10 conforma un polímero (polialfaolefinas, polímeros fluorados, hidrocarburos sintéticos, perfluorpolieter, polifenileter, polivinilpirrolidona, polisulfona, entre otros), partículas de diversos tamaños (de 10 μm a 1 mm) y naturaleza (teflón, sílice). El porcentaje de las partículas frente al polímero oscila de 5 a 50%. El sustrato sólido sobre el que se aplica el recubrimiento puede ser PET(poliéster) , PA(poliamida) , PLA (ácido poliláctico) , PS(poliestireno) , PE (polietileno) , PP (polipropileno) , y PC (policarbonato) entre otros. Se divulgan valores de Rugosidad Wenzel de 1,01 a 10. El recubrimiento puede aplicarse en forma de spray al sustrato sólido a tratar. Los productos contenidos en los envases son ketchup, mostaza, mahonesa, sirope, miel, mantequilla, así como cualquier fluido que tenga dificultad para deslizarse y extraerse
20 correctamente del envase. Sin embargo, este documento hace referencia a superficies impregnadas con líquidos (ver particularmente las reivindicaciones 1 y 12). La rugosidad a la que se hace referencia es la necesaria para que quede infiltrado el líquido que configura la superficie sobre la que se deslizan los alimentos, no es la rugosidad necesaria para dar deslizamiento. En este tipo de superficies, los líquidos contenidos en los envases se deslizan sobre un líquido lubricante que queda impregnado sobre una superficie que debe ser rugosa para que el lubricante quede
25 fijado.

En la solicitud de patente WO2015039085A1 se describen envases de alimentos para
30 consumo humano y animal que comprenden un recubrimiento en su interior basado en superficies de tipo SLIPS, que hace que se minimice la acumulación del alimento. Estos recubrimientos se aplican necesariamente en dos pasos, uno para texturizar y otro para lubricar, lo que complica su escalado industrial, además de poner en riesgo el deterioro progresivo de las propiedades de deslizamiento por pérdida del líquido
35 lubricante.

De lo anterior, se deduce que sería de interés para la industria el desarrollo de nuevos materiales que se apliquen con sencillez en un solo paso, y que eviten la acumulación de restos en las paredes de envases, contenedores o en cualquier tipo de elemento que esté en contacto con alimentos u otros productos susceptibles de quedarse adheridos y que sean estables durante largos periodos de tiempo.

Los recubrimientos que se plantean en esta invención se basan en superficies superhidrófobas y vienen a solventar los problemas descritos con los SLIPS. Los recubrimientos de esta invención son completamente antiadherentes y superdeslizantes para muchos tipos de productos, entre ellos productos de consumo humano, pueden mantener esta propiedad de superdeslizamiento y antiadherencia durante periodos de tiempo largos (meses), se preparan en un solo paso, no incorporan ningún lubricante, no incorporan partículas nanométricas y emplean únicamente compuestos admitidos por la legislación alimentaria europea.

15 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un recubrimiento que se puede depositar sobre cualquier sustrato sólido, por ejemplo un metal, plástico, un elastómero, cartón o papel, vidrio o cristal, un cerámico, una arcilla, yeso o un textil y que presenta propiedades antiadherentes para una serie de productos entre los que se contempla los productos alimentarios tales como son agua, caramelo, miel, siropes, así como productos no alimentarios, pero sí de aplicación sobre el cuerpo humano, tales como polioles, cremas solares, corporales o pastas de dientes.

Igualmente, se podría utilizar el recubrimiento objeto de la presente invención en envases o contenedores que alojen otro tipo de productos tales como lejías, ácidos, bases y formulaciones pesticidas o plaguicidas, justificado en este caso por el cuidado de los aspectos medioambientales ya que se facilitaría el reciclado de dichos envases o contenedores, por ser el recubrimiento no tóxico y reciclable, y por minimizarse el peligro de que dichos compuestos tóxicos queden adheridos a las paredes.

El recubrimiento de la invención está compuesto por compuestos permitidos por la legislación alimentaria vigente, no contiene líquidos lubricantes y además la topografía de dicho recubrimiento está caracterizada por la ausencia de estructuras nanométricas cuyo uso está restringido según la legislación alimentaria vigente.

Además, la estabilidad del recubrimiento es elevada en dos sentidos, por un lado, el recubrimiento se mantiene bien adherido al sustrato durante largos periodos de tiempo

y, por otro, se mantiene inalterado cuando está en contacto con los productos también durante largos periodos de tiempo; dicha estabilidad es incluso alta cuando está inmerso en el producto.

5 Además, la presente invención se refiere a un material que comprende el recubrimiento de la invención y un sustrato sólido, por ejemplo un metal, un plástico, un elastómero, cartón o papel, vidrio o cristal, una cerámica, una arcilla, yeso o un textil. Particularmente, el sustrato sólido es un envase o contenedor de productos que pueden ser alimentos u otro tipo de productos de aplicación sobre el cuerpo humano
10 tales como polioles, cremas solares, corporales, o pastas de dientes o incluso productos tales como lejías, ácidos, bases y formulaciones pesticidas o plaguicidas por el peligro que supone la presencia de restos de los mismos adheridos a las paredes de los envases o contenedores.

15 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un recubrimiento antiadherente (a partir de aquí el recubrimiento de la invención), fabricado íntegramente con compuestos listados en la lista positiva de legislación alimentaria europea caracterizado por estar libre de líquidos de impregnación y por comprender:

- un polímero que se selecciona de entre polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS), polimetacrilato de metilo (PMMA), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno)(PVDF-HFP), presente en una proporción de entre 15 % y 70% en peso con respecto al peso total del recubrimiento, y
- partículas de tamaño mayor de 0,2 μm de sílice coloidal condensada con oligodimetil siloxano o de polímeros seleccionados de entre polietilentereftalato (PET),
20 politetrafluoroetileno o teflón (PTFE), copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorovinil eter (PTFE-PFA) o una combinación de los mismos, presentes en una proporción de entre 25% y 75% con respecto al peso total del recubrimiento.

Se entiende por “partículas de tamaño mayor de 0,2 μm ” aquellas partículas que
30 tienen cualquier forma, por ejemplo, pueden ser esféricas, cilíndricas, etc., donde ninguna de sus dimensiones características es menor de 0,2 μm , valor estimado por microscopia electrónica de barrido o por dispersión dinámica de luz (DLS). Por ejemplo, si las partículas son esféricas o aproximadamente esféricas, el diámetro es mayor de 0,2 μm . El tamaño debe estar comprendido en el rango micrométrico,
35 entendiéndose como tal magnitudes susceptibles de ser medidas con un micrómetro, típicamente hasta 10 μm , en algunos casos incluso más.

En la presente invención, el término “recubrimiento antiadherente” se refiere a un material que hace deslizar o rodar productos líquidos de modo que no queden restos adheridos a la superficie del mismo. La superficie superhidrófoba y superdeslizante es la responsable de que no queden restos en ella.

5

El término “superficie superhidrófoba” se refiere a superficies que presentan ángulos de contacto Θ_w de agua elevados, $> 150^\circ$, e histéresis bajas $< 10^\circ$ refiriéndose a la diferencia entre el ángulo de contacto de avance y el ángulo de contacto de retroceso.

10 El término “superficie superdeslizante” se refiere a superficies que presentan valores muy bajos del ángulo mínimo de inclinación para el deslizamiento, es decir, el ángulo de deslizamiento más bajo al que la gota de un producto desliza completamente sin dejar ningún resto adherido al sustrato. En una superficie superdeslizante los ángulos de inclinación son menores de 30° , particularmente menores de 5° y una vez
15 comienza el deslizamiento se produce rápidamente.

El término “líquidos de impregnación” se refiere a líquidos empleados para impregnar superficies rugosas con el objetivo de emular al cáliz superdeslizante de la planta Nephentes. Ejemplos de líquidos de impregnación son el agua en el caso de la
20 Nephentes o aceites vegetales en documentos referidos en el estado de la técnica.

En la presente invención los productos que deslizan o ruedan son muchos de ellos productos alimenticios. En la presente invención se entiende como “producto alimenticio” a caramelo, miel, siropes (de fresa, de chocolate, de arce, etc.) leche
25 condensada desnatada, disoluciones acuosas azucaradas, glicerina, disoluciones acuosas de sorbitol u otros polioles, disoluciones saturadas ($0,2 \text{ g/cc}$) de sorbitol u otros polioles en agua, mezclas de agua con maicena y mezclas de agua con harina. Los productos de la lista anterior incluyen productos alimenticios que contienen mono, di y polisacáridos, proteínas vegetales y animales, sus mezclas, así como polioles,
30 incluyendo alcoholes dulces disueltos o dispersos en agua.

En la presente invención, los productos que deslizan o ruedan no están limitados a productos alimenticios, incluyéndose polioles como por ejemplo la glicerina, además de otros productos que se aplican sobre el cuerpo humano tales como cremas solares
35 o corporales o pastas dentífricas susceptibles de quedarse adheridos a las paredes de los sustratos, así como lejías, ácidos, bases y formulaciones pesticidas o

plaguicidas por el peligro que supone la presencia de restos de los mismos adheridos a las paredes de los envases o contenedores.

5 La legislación alimentaria vigente es restrictiva en relación con la presencia de partículas nanométricas en contacto con los alimentos, estando permitidas solo algunas partículas nanométricas, como las de nitruro de titanio, por lo que la superficie del recubrimiento de la presente invención no incorpora partículas nanométricas de diámetro < 0,2 μm. Es importante destacar que no solo no se añaden partículas nanométricas sino que tampoco se generan in situ.

10

Las superficies de los recubrimientos de la invención se caracterizan por su factor de rugosidad y por sus distancias pico-valle.

15 En la presente invención se entiende por “factor de rugosidad” o rugosidad Wenzel al cociente entre la superficie real S_{real} y la superficie geométrica $S_{geométrica}$

$$\text{Factor de rugosidad} = \frac{S_{real}}{S_{geométrica}}$$

20 donde la S_{real} se corresponde con la superficie topográfica (superficie rugosa real) determinada experimentalmente y medida en micras cuadradas (μm²) o nanómetros cuadrados (nm²) y $S_{geométrica}$ se corresponde al área proyectada por S_{real} en dos dimensiones, y se mide en micras cuadradas (μm²) o nanómetros cuadrados (nm²), por tanto, el límite inferior del factor de rugosidad es 1 cuando la topografía es completamente plana y S_{real} coincide con su proyección en dos dimensiones (2D).

25 Para determinar el factor de rugosidad de una superficie se mide la superficie geométrica de entre 1 μm x 1 μm y 10 μm x 10 μm, preferiblemente de entre 1 μm x 1 μm y 3 μm x 3 μm, por ejemplo con la ayuda de un microscopio de fuerza atómica. El promedio de un número suficiente de determinaciones sobre superficies geométricas del mismo tamaño es el factor de rugosidad promedio.

30

En un modo de realización de la presente invención, la superficie del recubrimiento presenta un factor de rugosidad promedio menor de 1,7 para una superficie geométrica de entre 1 μm x 1 μm y 10 μm x 10 μm y la rugosidad en la superficie del recubrimiento presenta unas distancias pico-valle de más de 1 μm.

En un modo preferente de realización, la superficie del recubrimiento presenta un factor de rugosidad promedio menor de 1,3.

5 En la presente invención, la rugosidad de la superficie de la muestra se obtiene a partir de las medidas topográficas determinadas mediante un microscopio de fuerza atómica (del inglés Atomic Force Microscopy, AFM) en superficies geométricas de tamaños comprendidos entre $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ y hasta $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

10 Cuando las partículas son de sílice coloidal condensada con oligodimetil siloxano, se obtienen, por ejemplo, mediante el método de Stöber [W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, 26, 62] o puede ser sílice coloidal obtenida por condensación en presencia de fluoruro amónico [U. Díaz, T. García, A. Velty, A. Corma, *J. Mater Chem.*, 2009, 19, 5970-5979].

15 En otra realización preferida del recubrimiento de la invención, las partículas son polímeros fluorados seleccionados de entre de PTFE, PTFE-PFA y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, las partículas son de polietiléntereftalato (PET). Como ya se ha indicado anteriormente el recubrimiento antiadherente objeto de la presente invención es apto para el contacto con productos de consumo humano.

20 Otro aspecto de la invención se refiere a un material (a partir de aquí el material de la invención) caracterizado por que comprende:

- un recubrimiento según se ha descrito anteriormente, y
- un sustrato sólido

25 El sustrato sólido del material de la invención puede ser rígido o flexible. Además, el sustrato sólido puede ser un metal, un material de base polimérica o elastomérica (comúnmente llamados plásticos y cauchos), un vidrio o cristal, papel, cartón, un textil, una cerámica, arcilla o yeso.

30 En una realización preferida del material de la invención, el sustrato sólido es un plástico seleccionado de entre polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), policloruro de vinilo rígido (PVC), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), PET, ácido poliláctico (PLA),
35 policarbonato (PC) y poliamidas (PA).

En otra realización preferida del material de la presente invención, el recubrimiento comprende partículas de tamaño mayor de 0,2 μm de PET y el sustrato sólido es de PET. En un posible modo de realización el PET utilizado es PET reciclado.

- 5 En otra realización preferida del material de la invención, el sustrato sólido es un envase o contenedor de los productos mencionados con anterioridad y el recubrimiento está en la cara interna del envase o contenedor, en contacto con el producto envasado o contenido, incluyendo sobres monodosis. En un modo particular de realización, el envase o contenedor es un cuerpo hueco, por ejemplo una botella.
- 10 En otro modo de realización, el sustrato sólido se presenta en forma de films o láminas que puedan servir como bolsas o para termoformar bandejas.

Particularmente, el producto envasado o contenido es un producto admitido por la legislación alimentaria vigente.

- 15 Alternativamente, el producto envasado o contenido es un producto no alimentario, pero sí de aplicación sobre el cuerpo humano, tal como polioles, particularmente glicerina, cremas solares o corporales o pastas dentífricas o incluso productos tales como lejías, ácidos, bases y formulaciones pesticidas o plaguicidas.

- 20 En otra realización preferida del material de la invención, el sustrato sólido es un elemento de agitación como son las palas amasadoras, o de trasiego como una tubería, un embudo o una cuba y el recubrimiento está en la cara que se encuentra en contacto con el producto que se somete a agitación o trasiego.

- 25 Particularmente, el producto que se somete a agitación o trasiego es un producto admitido por la legislación alimentaria o, alternativamente, productos no alimentarios, pero sí de aplicación sobre el cuerpo humano, tal como polioles, particularmente glicerina, cremas solares o corporales o pastas dentífricas o incluso productos tales
- 30 como lejías, ácidos, bases y formulaciones pesticidas o plaguicidas.

Con carácter general, el recubrimiento no contiene compuestos que limiten su incorporación tras el reciclado a todo tipo de envases.

El último aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material de la invención descrito anteriormente (a partir de aquí el procedimiento de la invención), caracterizado por que comprende las etapas de:

- 5 a) dispersar partículas de tamaño mayor de 0,2 μm en una disolución polimérica bajo agitación continua y
- b) pulverizar la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato sólido.

Es de destacar que debido a las características del material y el recubrimiento no es necesaria una etapa de lubricación con líquidos para impregnar la superficie del recubrimiento.

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la dispersión de las partículas de tamaño mayor de 0,2 μm descritas anteriormente en una disolución polimérica formada por cualquiera de los polímeros descritos anteriormente bajo agitación continua, preferiblemente bajo una agitación vigorosa. Preferiblemente, dicha etapa (a) se lleva a cabo en un rango de temperaturas de entre 10 °C y 40 °C, preferiblemente a temperatura ambiente.

La disolución polimérica de la etapa (a) se prepara utilizando cualquiera de los polímeros descritos anteriormente y un disolvente.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la disolución polimérica de la etapa (a) del procedimiento de la invención comprende un disolvente que se selecciona de entre dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, tolueno, acetona, tetrahidrofurano (THF), metil-etil-cetona o una combinación de los mismos.

25

La etapa (b) del procedimiento de la invención se refiere a la pulverización de la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato sólido, dicho sustrato sólido está descrito con anterioridad.

30 A nivel laboratorio, dicha etapa (b) se lleva a cabo preferiblemente con la ayuda de una pistola aerográfica.

A nivel industrial, dicha etapa (b) se lleva a cabo preferiblemente mediante equipo de esprayado con boquilla atomizadora

35

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el sustrato sólido es un envase o contenedor de los productos definidos anteriormente y la mezcla obtenida en la etapa (a) se pulveriza por el interior del envase o contenedor.

- 5 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el sustrato sólido es un elemento de agitación como son las palas amasadoras, o de trasiego como una tubería, un embudo o una cuba y la mezcla obtenida en la etapa (a) se pulveriza por la cara que se encuentra en contacto con el producto que se somete a agitación o trasiego.

10

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la
15 invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 20 **FIG. 1** Micrográficas de SEM de microesferas de PET obtenidas a partir de disoluciones de concentración 2 % en peso en DMSO, donde la barra de referencia tiene una longitud de 20 μm .

- FIG. 2** Aerógrafo modelo AB931 de Sealey (a) y pistola aerográfica de retoques
25 modelo CA1851 de CEVIK (b) empleados para el pulverizado de los recubrimientos a escala de laboratorio

FIG. 3: Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los recubrimientos 1, 10 y 11.

- 30 **FIG. 4:** Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los recubrimientos 1 y 5. (x4000)

FIG. 5: Perfil topográfico obtenido de una imagen de AFM del recubrimiento 11 en una superficie de 20x20 μm^2 .

- 35 **FIG. 6:** Imágenes obtenidas por AFM de los recubrimientos 2, 3 y 10 en superficies de 1x1 μm^2 , 2x2 μm^2 y 5x5 μm^2 .

FIG 7: Perfiles topográficos del recubrimiento 3, donde la partícula menor tiene 200 nm de diámetro y del recubrimiento 15, donde la partícula P7 tiene así mismo unos 200 nm de diámetro.

5

FIG. 8: Ensayos mecánicos de adhesión al sustrato (a) y detalle del recubrimiento 5 depositado sobre un sustrato de PET tras soportar 24 h plegada en un sentido y otras 24 h plegada en el otro sentido (b).

10 **FIG. 9:** Tira de imágenes que muestra como el sirope de fresa desliza sin adherencia tras 10 meses en la botella recubierta con el recubrimiento 8.

FIG. 10: Micrografías SEM del recubrimiento 8 (x200, x800, x8000).

15 **FIG. 11:** Tiras de imágenes de (a) miel y (b) caramelo en un envase de PET pulverizado con el recubrimiento 5, que muestran como ambos productos se despegan completamente de las paredes del envase en el que llevan varias semanas.

20 **FIG. 12:** Micrografías SEM de la superficie del recubrimiento 5 en varias magnificaciones (x200, x800, x4000) donde se observa la rugosidad micrométrica de dicho recubrimiento.

FIG. 13: Vertido de sirope de arce por embudo de cristal (a) y por embudo de cristal recubierto con el recubrimiento 12 (b).

25

FIG. 14: (a) Imágenes de AFM de una superficie $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ del recubrimiento 12 y un perfil topográfico del mismo. (b) Imágenes SEM (x200, x800, x4000).

30 **FIG. 15:** Vertido de una mezcla de harina de trigo y agua por un embudo de cristal recubierto con el recubrimiento 11.

FIG. 16: Micrografías SEM del recubrimiento 11 (a) x200, (b) x800 y (c) x4000).

35 **FIG. 17:** La miel se despegar completamente de una probeta pulverizada con el recubrimiento 13 después de 1 mes sumergida en miel.

FIG. 18: (a) Micrografías SEM de la superficie del recubrimiento 13 en varias magnificaciones (x200, x800, x4000) donde se observa la rugosidad micrométrica del recubrimiento. (b) Imagen de AFM y perfil topográfico de 5 µm mostrando la ausencia de rugosidad nanométrica.

5

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

10

Primeramente se describe en detalle la síntesis de algunos recubrimientos antiadherentes preparados como ejemplo de realización de la presente invención. La Tabla 1 recopila los porcentajes en peso utilizados de polímero y partículas de tamaño mayor de 0,2 µm.

15

Tabla 1: Porcentajes en peso de polímero, partículas de tamaño mayor de 0,2 µm y partícula fluorada utilizados para preparar algunos recubrimientos.

Recubrimiento	Polímero (%)	Partícula 1 (%)	Partícula 2 Fluorada (%)	Disolvente
1	PET (23)	SM7 (30)	PTFE (47)	DMSO /etanol
2	PET (23)	HYB7 (30)	PTFE g(47)	DMSO /etanol
3	PMMA (25)	HYB7 (40)	PTFE (35)	Tolueno /etanol
4	PMMA (25)	HYB7 (40)	PTFE-PFA (35)	Tolueno /etanol
5	PMMA (25)	PET partícula (40)	PTFE-PFA (35)	Tolueno /etanol
6	PS (30)	HYB7 (30)	PTFE-PFA (40)	Tolueno /etanol
7	PS (30)	HYB7 (30)	PTFE (40)	Tolueno /etanol
8	PS (19)	PET partícula (44)	PTFE-PFA (37)	Tolueno /etanol
9	PVDF (60)	HYB7 (40)	-	acetona

10	PVDF (40)	PET partícula (60)	-	acetona /tolueno
11	PVDF (60)	HYB7 (40)	-	acetona /tolueno
12	PET (50)		PTFE-PFA (50)	DMSO /acetona
13	PS (30)	HYB7 (70)	-	tolueno
14	PVDF (70)	HYB7 (30)		acetona /tolueno

Abreviaturas utilizadas en la tabla 1:

- PET: polietilentereftalato
- 5 PMMA: polimetacrilato de metilo
- PS: poliestireno
- PVDF: polifluoruro de vinilideno
- PDMS: polidimetilsiloxano
- SM7 partícula micrométrica de sílice y PDMS obtenida por síntesis de Stöber
- 10 HYB7 partícula micrométrica de sílice y PDMS obtenida por condensación en presencia de fluoruro amónico
- PET partícula: partícula micrométrica de PET
- PTFE: politetrafluoretileno
- PTFE-PFA: copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorovinil eter
- 15 DMSO: dimetilsulfóxido

Preparación de Partículas micrométricas de PET (polietilentereftalato)

Las partículas de PET se obtienen en el enfriamiento de disoluciones de PET en
20 DMSO de concentración 2 % - 5 % en peso.

En un vaso de precipitados de 250 mL se pesan 3,0 g de PET en forma de granza o
trozos recortados de un envase, y se añaden 135 mL de DMSO. Sobre una placa
calefactora-agitadora provista con una sonda para controlar la temperatura, la mezcla
25 se agita y se calienta a 170 °C hasta que la granza se disuelve completamente y se
obtiene una disolución incolora y transparente. Finalmente, se eleva la temperatura
hasta 180 °C y la disolución se agita 30 minutos más a esa temperatura. Se retira el

vaso de la placa y la disolución se deja enfriar a temperatura ambiente sin agitación formándose un precipitado de partícula de PET que decanta en el fondo del vaso.

5 *Procedimiento de lavado:* Se elimina el DMSO sobrenadante y se añade acetona porque es un disolvente miscible con DMSO y de fácil secado, se agita unos minutos y la mezcla se deja reposar hasta que la partícula decanta en el fondo del vaso, se elimina el líquido sobrenadante y se repite el mismo proceso de lavado-decantado dos veces más.

10 Finalmente, la partícula de PET se aísla por centrifugación (15 minutos a 3500 rpm) y se seca a 60 °C durante 48 horas en una estufa a vacío.

En la FIG. 1 aparece una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas de PET micrométricas obtenidas de esta manera.

15

Preparación de la partícula híbrida HYB7 por condensación por el método fluoruro de TEOS y polidimetilsiloxano

20 En un vaso de precipitados se pesan 11,31 g de TEOS (tetraetilortosilicato), 1,89 g de PDMS-7 (Polidimetilsiloxano, con silanoles terminales, 4 – 6 % OH, Mw = 400 - 700, ABCR), y 14,73 g de etanol. La mezcla se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Una vez disueltos los precursores, se añade bajo agitación vigorosa una disolución acuosa de fluoruro amónico (7,6 mg de NH₄F en 5,76 g de agua). La hidrólisis y co-condensación se lleva a cabo bajo agitación a 25 temperatura ambiente hasta que tiene lugar la gelificación. Después el gel se envejece durante 24 horas a 36 °C, y posteriormente una noche en la estufa a 100 °C. Finalmente, el producto de reacción se somete a un secado durante otras 24 horas a 150 °C y vacío. Se obtienen aproximadamente 5 g de producto.

30 A continuación se describe en detalle la preparación de algunos de los recubrimientos descritos en la Tabla 1.

Preparación del recubrimiento 8: 19 % PS / 44 % partícula de PET / 37 % PTFE-PFA 6900GZ

35

Disolución de PS en tolueno al 5 % en peso:

En un frasco de vidrio para laboratorio de 100 mL de capacidad se colocan 2,7 g de PS y se añaden 57 mL de tolueno. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que la granza de PS se disuelve completamente y se obtiene una disolución incolora y transparente.

5

Suspensión de PTFE-PFA 6900GZ en etanol:

Se preparan por dilución en etanol, a la concentración deseada, de la emulsión 3M™ Dyneon™ Fluoroplastic PTFE-PFA 6900GZ. 3M™ Dyneon™ Fluoroplastic PTFE-PFA 6900GZ es una emulsión acuosa del copolímero PTFE-PFA con un contenido en sólidos de aprox. 55 % en peso y un tamaño de partícula de 200 nm de diámetro. 1 mL de esta emulsión acuosa contiene aprox. 750 mg de copolímero fluorado PTFE-PFA. Para preparar 10 mL de suspensión de PTFE-PFA en etanol de concentración C = 187 mg/mL, se adicionan lentamente y bajo agitación 2,5 mL de emulsión sobre 7,5 mL de etanol.

15

Procedimiento de deposición del recubrimiento 8 en el interior de unas botellas:

En un frasco de vidrio para laboratorio de 50 mL de capacidad se colocan 20 mL de disolución de poliestireno y 2,19 g de micropartícula de PET seca. La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente hasta conseguir una buena dispersión de la partícula. A continuación, se añade lentamente y bajo agitación la suspensión de PTFE-PFA. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante 1 hora para su completa homogeneización.

Una vez preparada la mezcla del recubrimiento 8, ésta puede guardarse o pulverizarse en el momento. En el caso de guardar la mezcla, es conveniente agitarla previamente al pulverizado ya que las micropartículas de PET pueden depositarse en el fondo.

Para el pulverizado de las mezclas a escala laboratorio, se han utilizado dos tipos de pistolas aerográficas: aerógrafo modelo AB931 de la casa Sealey y pistola aerográfica de retoques modelo CA1851 de la casa CEVIK (FIG. 2).

Para recubrir el interior de las botellas se introduce todo lo posible la boquilla de la pistola CEVIK en la boca de la botella (FIG. 2) y se pulveriza la mezcla a la vez que se gira la botella para que el pulverizado cubra de manera homogénea toda la superficie interior. Para evitar el goteo en zonas donde llega más cantidad de pulverizado se han

realizado pulverizados intermitentes dejando unos minutos (2 min - 3 min) de secado entre pulverizados. Una vez aplicado el recubrimiento, se deja secar la botella a temperatura ambiente en la vitrina hasta el día siguiente.

5 Preparación del recubrimiento 5: Composición: 25 % PMMA / 40 % partícula de PET / 35 % PTFE-PFA 6900Z

Disolución de polimetacrilato de metilo (PMMA) en tolueno al 5 % en peso:

En un frasco de vidrio para laboratorio de 100 mL de capacidad se colocan 2,7 g de
10 PMMA y se añaden 57 mL de tolueno. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que el PMMA se disuelve completamente y se obtiene una disolución incolora y transparente.

Suspensión de PTFE-PFA 6900GZ en etanol:

15 Para preparar 10 mL de suspensión de PTFE-PFA en etanol de concentración C = 135 mg/mL, se adicionan lentamente y bajo agitación 1,8 mL de emulsión 3M™ Dyneon™ Fluoroplastic PTFE-PFA 6900GZ sobre 8,2 mL de etanol.

Procedimiento de deposición del recubrimiento 5 en el interior de unas botellas:

20 En un frasco de vidrio para laboratorio de 50 mL de capacidad se colocan 20 mL de disolución de PMMA y 1,51 g de partícula de PET seca. La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente hasta conseguir una buena dispersión de la partícula. A continuación, se añaden lentamente y bajo agitación 10 mL de suspensión de PTFE-PFA 6900GZ en etanol (C = 135 mg/mL). La mezcla se mantiene en
25 agitación magnética durante 1 hora para su completa homogeneización.

Al igual que para el recubrimiento 8, la mezcla 5 puede guardarse o pulverizarse en el momento. En el caso de guardarla, es conveniente agitar antes del pulverizado para homogeneizar la mezcla. Para el pulverizado de botellas se ha seguido el mismo
30 procedimiento que para el recubrimiento 8. Una vez aplicado el recubrimiento, se deja secar la botella a temperatura ambiente en la vitrina hasta el día siguiente.

Preparación del recubrimiento 11: 60 % PVDF / 40 % HYB7

35 *Disolución de PVDF en acetona al 5 % en peso:*

En un vial roscado de fondo plano de 20 mL de capacidad se pesan 420 mg de PVDF y se añaden 10 mL de acetona. En una placa calefactora con agitador magnético, la mezcla se agita y se calienta a temperatura próxima a la de ebullición de la acetona hasta que el polímero se disuelve completamente. El vial se mantiene cerrado con el tapón para evitar evaporación de acetona y el consecuente aumento de la concentración de la disolución. Una vez disuelto el polímero, la disolución se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución incolora y transparente.

Procedimiento de deposición del recubrimiento 11 en el interior de unas botellas:

10 Se añaden 280 mg de micropartícula HYB7 al vial que contiene la disolución de PVDF. La mezcla se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente durante 3 horas para su completa homogeneización. A continuación, se añaden lentamente y bajo agitación 5 mL de tolueno. La mezcla final se agita 30 minutos a temperatura ambiente.

15 Se ha observado que tras varios días, las disoluciones de PVDF en acetona muestran la aparición de un precipitado de polímero. Puesto que el recubrimiento 11 tiene un aspecto lechoso, no es posible distinguir la formación de este precipitado una vez incorporada la micropartícula HYB7 a la disolución. Las mezclas basadas en PVDF siempre han sido pulverizadas nada más prepararlas o pocas horas después pero siempre en el mismo día.

25 Para el pulverizado de botellas con el recubrimiento 11 se ha seguido el procedimiento anteriormente descrito para los recubrimientos 5 y 8. Una vez aplicado el recubrimiento, se deja secar la botella a temperatura ambiente en la vitrina hasta el día siguiente.

Preparación del recubrimiento 13: 30 % PS / 70 % HYB7

Disolución de poliestireno (PS) en tolueno al 2,5% en peso:

30 En un frasco de vidrio para laboratorio de 100 mL de capacidad se colocan 1,3 g de PS y se añaden 57 mL de tolueno. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que la grana de PS se disuelve completamente y se obtiene una disolución incolora y transparente.

35 *Procedimiento de deposición del recubrimiento 13 en el interior de unas botellas:*

En un frasco de vidrio para laboratorio de 25 mL de capacidad se colocan 10 mL de disolución de PS y 532 mg de micropartículas HYB7. La mezcla se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente durante 3 horas para su completa homogeneización.

5

El recubrimiento 13 puede guardarse o pulverizarse en el momento. En el caso de guardarla, es conveniente agitar antes del pulverizado para homogeneizar la mezcla.

Para el pulverizado de botellas del recubrimiento 13 se ha seguido el mismo procedimiento que para el resto de recubrimientos. Una vez aplicado el recubrimiento, se deja secar la botella a temperatura ambiente en la vitrina hasta el día siguiente.

10

A continuación se describe en detalle la caracterización de algunos de los recubrimientos descritos en la Tabla 1.

15

Ángulo de contacto estático del agua (θ_w) y ángulo mínimo de inclinación para el deslizamiento

Los ángulos de contacto estáticos θ_w se han determinado con un tensiómetro Attention Theta a temperatura ambiente mediante el método Drop Shape. El tensiómetro está provisto de un dispensador de gota automático con una jeringa Hamilton (1 mL) y una aguja de 51 mm de diámetro (Kel-F Needles Hamilton de gauge 22, style point AS). Para la determinación de θ_w en cada imagen se empleó el método de ajuste de Young-Laplace.

20

El procedimiento para medir el ángulo mínimo de inclinación para el deslizamiento de agua y de los diferentes productos ha sido el siguiente: sobre una plataforma cuya inclinación puede ser regulada se sitúa un sustrato sólido plano sobre el que se ha depositado el recubrimiento (sustrato o soporte). Con el sustrato inclinado un cierto ángulo, se deposita con ayuda de una pipeta Pasteur una gota de agua o de producto y se observa si la gota desliza. La inclinación del sustrato se varía hasta encontrar el ángulo mínimo de inclinación para el que la gota rueda o desliza. Para que los resultados sean comparables se ha controlado la distancia pipeta-sustrato y el volumen de gota.

25

30

Las superficies superhidrófobas presentan ángulos de contacto de agua elevados, > 150 °. En la Tabla 2 aparecen recogidos los ángulos de contacto estáticos del agua (θ_w) para algunos de los recubrimientos, sus superficies son superhidrófobas.

5 También se llevó a cabo la medida del ángulo mínimo de inclinación para el deslizamiento de los recubrimientos de la Tabla 1, es decir, del ángulo de deslizamiento más bajo al que la gota de un producto desliza completamente sin dejar ningún resto adherido al sustrato. Los productos son sirope de arce, miel, caramelo, sirope de fresa, sirope de chocolate, leche condensada desnatada, glicerina, mezclas de harina y agua, mezclas de maicena y agua y disoluciones saturadas (0,2 g/cc) de sorbitol en agua. Los resultados recopilados en la Tabla 2 muestran como estos productos ruedan o se deslizan para ángulos de inclinación de < 30°, y en general < 5°. Nótese que los desplazamientos a ángulos de inclinación bajos son rodando y a ángulos más elevados, deslizando. El desplazamiento es rápido.

15

Tabla 2: Ángulo de contacto del agua (estático) (θ_w) y ángulo mínimo de deslizamiento de los recubrimientos de la Tabla 1. Al lado de cada valor se ha añadido una r o una d según (r) la gota se desplaza rodando (d) la gota se desplaza deslizándose

Recubrimiento	θ_w (°)	ángulo mínimo de inclinación para deslizamiento (°)					
		agua	sirope de arce	glicerina	miel	sorbitol en agua (0,2g/cc)	harina de trigo en agua (0,5g/cc)
1	166	< 5 r	< 5 r	< 5 r	5 r	< 5 r	< 5 r
2	repulsión	< 5 r	< 5 r	< 5 r	5 r	< 5 r	< 5 r
3	-	5 r	5 r	20 d			
4	165	5 r	5 r	10 r	10 r	5 r	10 r
5	165	5 r	10 r	35 d	20 d	5 r	35 d
6	165	5-10 r	10 d	20 d	15-20 d		
7	165	5-10 r/d	20 d	-	25 d		
8	165	< 5 r	10 r	15 r	15 r	5 r	20 d
9	162	< 5 r	< 5 r	-	20 r	< 5 r	< 5 r
10	165	5 r	5 r	25 d	30	5 r	10 r

11	166	< 5 r	5 r	20	15 r	< 5 r	5 r
12	166	< 5 r	5 r	5 r	5-10 r	< 5 r	< 5 r
13	repulsión	< 5 r	< 5 r	< 5 r	5 r	< 5 r	5 r

Caracterización topográfica de algunos de los recubrimientos depositados sobre botellas PET

- 5 La FIG. 3 muestra las micrografías SEM obtenidas de la superficie de los recubrimientos 1, 10 y 11 en distintas magnificaciones. La FIG. 4 muestra las micrografías SEM obtenidas de la superficie de los recubrimientos 1 y 5 a 4000 aumentos.
- 10 En las micrografías SEM de las FIG. 3 y 4 puede observarse que los recubrimientos están caracterizados por una fuerte rugosidad en la escala micrométrica, claramente visible cuando se estudian áreas con algunas decenas de micras de lado. La FIG. 5 muestra el perfil de rugosidad del recubrimiento 11, obtenido a partir de imágenes AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. en dicho perfil se aprecia la fuerte rugosidad en la
- 15 escala micrométrica del recubrimiento 11. En el perfil de la FIG. 5 se observan diferencias de altura pico/valle superiores a 1 micra, superpuestas sobre topografías en escalas superiores como las que se observan en las imágenes de magnificación x200 y x800 de la FIG. 3. Así, en $20 \mu\text{m}$, se aprecia una diferencia de altura mayor de $3 \mu\text{m}$ entre las zonas más bajas y las más altas.
- 20 La legislación alimentaria europea no admite partículas nanométricas en contacto con alimentos, por lo que también se ha estudiado la presencia, concretamente la ausencia, de partículas nanométricas en la superficie de los recubrimientos.
- 25 La FIG. 6 muestra la superficie de los recubrimientos 2, 3 y 10 estudiadas por AFM en superficies de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. En las imágenes de AFM puede observarse la ausencia de topografía en la escala nanométrica.
- 30 Para cerciorarse de la ausencia de topografía nanométrica se preparan dos recubrimientos que comprenden partículas nanométricas:

- Recubrimiento 15: 50 % PMMA y 50 % P7 (nanopartícula preparada a partir de Aerosil 200 de Degussa y un oligodimetilsiloxano) que se ha preparado según se describe en ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 18998–19010

- 5
- Recubrimiento 16: 50 % PMMA y 50 % Aerosil 200

La FIG. 7 compara el perfil del recubrimiento 3 con el perfil del recubrimiento 15. El perfil correspondiente al recubrimiento 15 muestra rugosidad en la nanoescala superpuesta sobre otra micrométrica, lo que se ha denominado topografía dual (del inglés dual-size topography), mientras que el perfil correspondiente al recubrimiento 3 muestra únicamente una rugosidad micrométrica, sin topografía visible en una escala menor. Tanto en el recubrimiento 3 como en el recubrimiento 15 la micropartícula que confiere rugosidad micrométrica tiene en torno a 200 nm. En la FIG. 7 se observa además que la micropartícula del recubrimiento 3 es “lisa” y que la micropartícula del recubrimiento 15 tiene una estructura superficial nanométrica.

El factor de rugosidad promedio se midió con la ayuda de un microscopio AFM Modelo Veeco Multimode equipado con un controlador Nanoscope IV operando en modo tapping (contacto) y el programa Nanoscope Analysis 1.2 Veeco 2010

En la Tabla 3 se recopilan los resultados de la determinación del factor de rugosidad de los recubrimientos 10, 3, 2, 11, 13 y de los recubrimientos 15 y 16 para poder realizar la comparación. El factor de rugosidad de estos recubrimientos se ha determinado en superficies micrométricas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ y $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Tabla 3: Factor de rugosidad de los recubrimientos 10, 3, 2, 11, 13, y factor de rugosidad de los recubrimientos 15 y 16. Comparación de los recubrimientos de la invención con recubrimientos con rugosidad en la nanoescala.

Recubrimiento	Factor de rugosidad
10 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)	1,1
3 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	1,2
2 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	1,3
11 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	1,6
13 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	1,3

15 (2x2 μm^2)	2,17
16 (2x2 μm^2)	2,7

Se puede observar como todos los recubrimientos 10, 3, 2, 11, 13 presentan un factor de rugosidad promedio menor de 1,7, mientras que el factor de rugosidad promedio de los recubrimientos que presentan rugosidad en la escala nanométrica es nítidamente mayor.

Estabilidad de la adhesión de los recubrimientos al sustrato.

El recubrimiento 5 depositado sobre un sustrato de PET es capaz de soportar ensayos de flexión donde se alterna la superficie que soporta la elongación y la compresión en dos intervalos, cada uno de 24 horas, según se indica en la FIG. 8.

Como también puede observarse en la FIG. 8 (b), tras el ensayo de flexión 24 h + 24 h, la adhesión del recubrimiento 5 al sustrato de PET es perfecta, no se observa indicio alguno de deterioro mecánico.

Estabilidad de los recubrimientos frente a los productos con los que están en contacto en botellas de PET.

El recubrimiento 8 pulverizado en el interior de un envase de PET donde se introdujo sirope de fresa. La tira de imágenes de la FIG. 9 muestra el sirope de fresa como desliza sin adherencia 10 meses después de haberlo introducido en el envase recubierto. La inspección visual del recubrimiento muestra que se mantiene íntegro al cabo de 10 meses. Además, este recubrimiento soporta los ensayos de flexión, elongamiento y compresión, en dos intervalos, cada uno de 24 horas, según se indica en la FIG. 8.

Este recubrimiento 8 se caracteriza por presentar elevados ángulos de contacto del agua y bajos ángulos mínimos de deslizamiento del sirope de fresa, además de otros productos como puede leerse en la Tabla 2. Su topografía se caracteriza por la presencia de estructuras micrométricas y ver la ausencia de estructuras en la escala nanométrica, como se muestra en la FIG. 10.

Las tiras de imágenes de la FIG. 11 a y b muestran miel y caramelo, respectivamente, deslizando completamente sin adherencia por las paredes de envases de PET recubiertos con el recubrimiento 5, dichas imágenes fueron tomadas varias semanas después del pulverizado. Este recubrimiento 5 se caracteriza por presentar elevados ángulos de contacto del agua y bajos ángulos mínimos de deslizamiento del caramelo y la miel, además de otros productos como se muestra en la Tabla 2. Su topografía se caracteriza por la presencia de estructuras micrométricas y por la ausencia de estructuras en la escala nanométrica como se muestra en las FIG. 4 y 12.

La inspección visual del recubrimiento 5 muestra que se mantiene íntegro al cabo de 10 meses. Este recubrimiento soporta los ensayos de flexión, elongamiento y compresión en dos intervalos, cada uno de 24 horas, según se indica en la FIG. 8.

Estabilidad de los recubrimientos frente a los productos con los que están en contacto en embudos de cristal.

En la FIG. 13 se muestra el deslizamiento de sirope de arce por un embudo de cristal (a) y un embudo de cristal recubierto con el recubrimiento 12 (b). El producto (sirope de arce) se desliza completamente en apenas un par de segundos por el embudo de cristal que está recubierto por el recubrimiento 12, dejando el embudo sin restos de producto. Ocurre lo mismo si se emplea miel, caramelo u otros siropes. También se ha probado con mezclas de harina y agua obteniéndose también resultados positivos.

Este recubrimiento 12 se caracteriza por presentar elevados ángulos de contacto del agua y bajos ángulos mínimos de deslizamiento del caramelo y la miel, además de otros productos como se muestra en la Tabla 2. Su topografía se caracteriza por la presencia de estructuras micrométricas y la ausencia de estructuras en la escala nanométrica, como puede verse en la FIG. 14.

La inspección visual del recubrimiento 12 muestra que se mantiene íntegro al cabo de 10 meses. Este recubrimiento 12 soporta los ensayos de flexión, elongamiento y compresión descritos anteriormente, como se muestra en la FIG. 8.

También se ha recubierto un embudo de cristal con el recubrimiento 11 y se ha comprobado que muestra antiadherencia a caramelo, miel, sirope de fresa, sirope de chocolate, leche condensada desnatada, sirope de arce, glicerina, disoluciones de

sorbitol y mezclas de agua con harina. La FIG. 15 recoge una secuencia de imágenes que muestran como una mezcla de harina y agua desliza sin adherirse sobre un embudo de cristal recubierto con el recubrimiento 11.

5 Este recubrimiento 11 se caracteriza por presentar elevados ángulos de contacto del agua y bajos ángulos mínimos de deslizamiento del caramelo y la miel, además de otros productos como se muestra en la Tabla 2. Su topografía se caracteriza por la presencia de estructuras micrométricas y la ausencia de estructuras en la escala nanométrica, como puede verse en las FIG. 4 y FIG. 16.

10

Estabilidad de la antiadherencia durante tiempos de inmersión prolongados.

Se preparó una probeta de PET y se recubrió por uno de sus lados pulverizando con el recubrimiento 13, se seca y se sumerge completamente en miel durante 1 mes.

15

Pasado ese tiempo se extrae y se comprueba que en el lado de la probeta recubierto la adherencia de la miel es nula, mientras que en el lado no recubierto la miel queda adherida (Ver FIG. 17).

20

El recubrimiento 13 es capaz de dar antiadherencia en inmersión durante periodos de tiempo largos. Dicho recubrimiento 13 se caracteriza por presentar elevados ángulos de contacto del agua y bajos ángulos mínimos de deslizamiento del caramelo y la miel, además de otros productos como se muestra en la Tabla 2. Su topografía se caracteriza por la presencia de estructuras micrométricas y la ausencia de estructuras en la escala nanométrica, como puede verse en la FIG. 18.

25

La inspección visual del recubrimiento muestra que se mantiene íntegro al cabo de 10 meses. Este recubrimiento soporta los ensayos de flexión, elongamiento y compresión, descritos anteriormente, como se muestra en la FIG. 8.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento antiadherente caracterizado por estar libre de líquidos de impregnación y por comprender:
- 5 • un polímero que se selecciona de entre polietilentereftalato, poliestireno, polimetacrilato de metilo, polifluoruro de vinilideno y poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), presente en una proporción de entre 15 % y 70% en peso con respecto al peso total del recubrimiento, y
- 10 • partículas de tamaño mayor de 0,2 μm y de sílice coloidal condensada con oligodimetil siloxano o de polímeros seleccionados de entre polietilentereftalato, teflón, copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorovinil eter o una combinación de los mismos, presentes en una proporción de entre 25% y 75% con respecto al peso total del recubrimiento,
- 15 2. El recubrimiento antiadherente según la reivindicación 1, caracterizado por que la superficie del recubrimiento presenta un factor de rugosidad promedio menor de 1,7 para una superficie geométrica de entre 1 μm x 1 μm y 10 μm x 10 μm y porque la rugosidad en la superficie del recubrimiento presenta unas distancias pico-valle de más de 1 μm .
- 20 3. El recubrimiento antiadherente según la reivindicación 2, caracterizado por que la superficie del recubrimiento presenta un factor de rugosidad promedio menor de 1,3.
4. El recubrimiento antiadherente según la reivindicación 1, caracterizado por que las
- 25 partículas son de polietilentereftalato.
5. El recubrimiento antiadherente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que es apto para el contacto con productos de consumo humano.
- 30 6. Un material caracterizado por que comprende:
- un recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y
- un sustrato sólido.
7. El material según la reivindicación 6, donde el sustrato sólido se selecciona de entre
- 35 polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, policloruro de

vinilo rígido, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, polietilentereftalato, ácido poliláctico, policarbonato y poliamidas.

5 **8.** El material según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde el recubrimiento comprende partículas de tamaño mayor de 0,2 μm de polietilentereftalato y el sustrato sólido es de polietilentereftalato.

10 **9.** El material según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde el sustrato sólido es un envase o un contenedor y donde el recubrimiento está en la cara interna del envase o contenedor, en contacto con el producto envasado o contenido.

10. El material según la reivindicación 9, donde el producto envasado o contenido es un producto admitido por la legislación alimentaria.

15 **11.** El material según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde el sustrato sólido es un elemento de agitación o de trasiego y el recubrimiento está en la cara que se encuentra en contacto con el producto que se somete a agitación o trasiego.

20 **12.** El material según la reivindicación 11, donde el producto que se somete a agitación o trasiego es un producto admitido por la legislación alimentaria.

13. Un procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado por que comprende las etapas de:

- 25 a) dispersar partículas de tamaño mayor de 0,2 μm sobre una disolución polimérica bajo agitación continua; y
b) pulverizar la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre un sustrato sólido.

30 **14.** El procedimiento según la reivindicación 13, donde la disolución polimérica de la etapa (a) comprende un disolvente seleccionado de entre dimetilsulfóxido, etanol, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, metil-etil-cetona o una combinación de los mismos.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, donde el sustrato sólido es un envase o contenedor y la mezcla obtenida en la etapa (a) se pulveriza por el interior del envase o contenedor.

35

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, donde el sustrato sólido es un elemento de agitación o de trasiego y la mezcla obtenida en la etapa (a) se pulveriza por la cara que se encuentra en contacto con el producto que se somete a agitación o trasiego.

FIG. 1

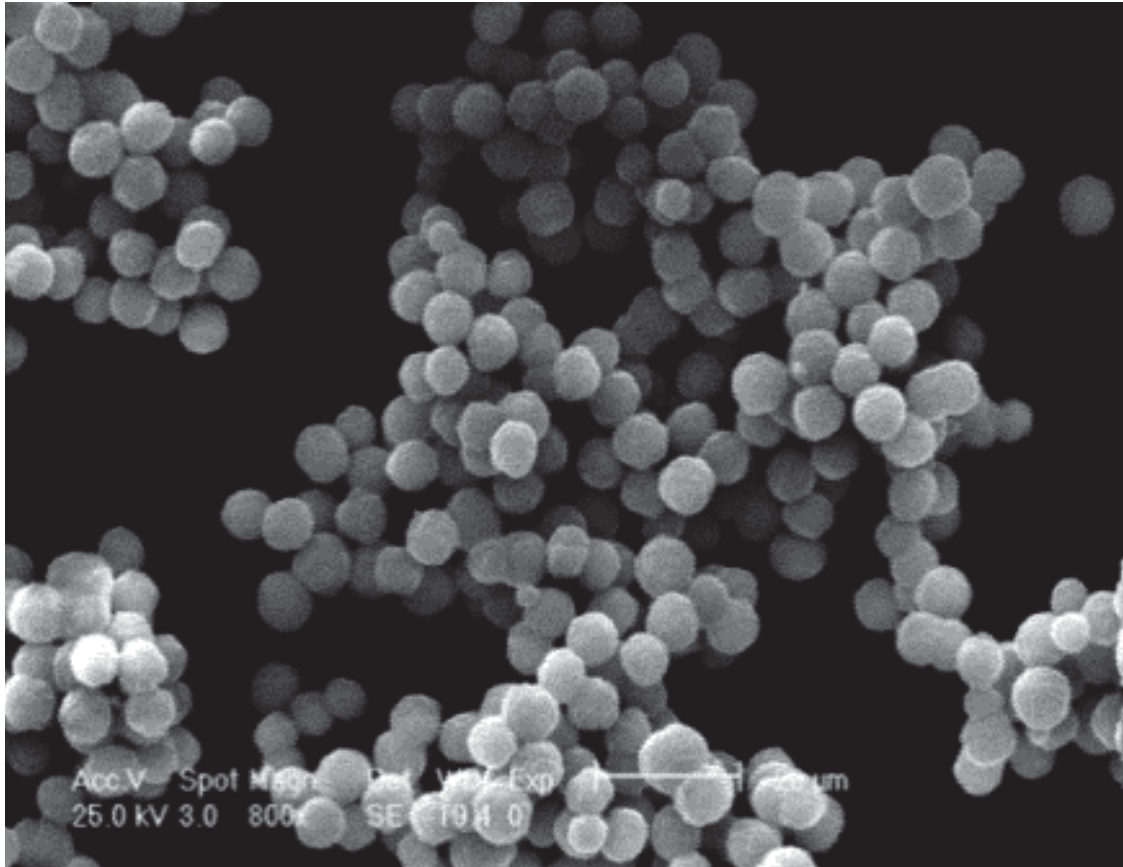


FIG. 2



FIG. 3

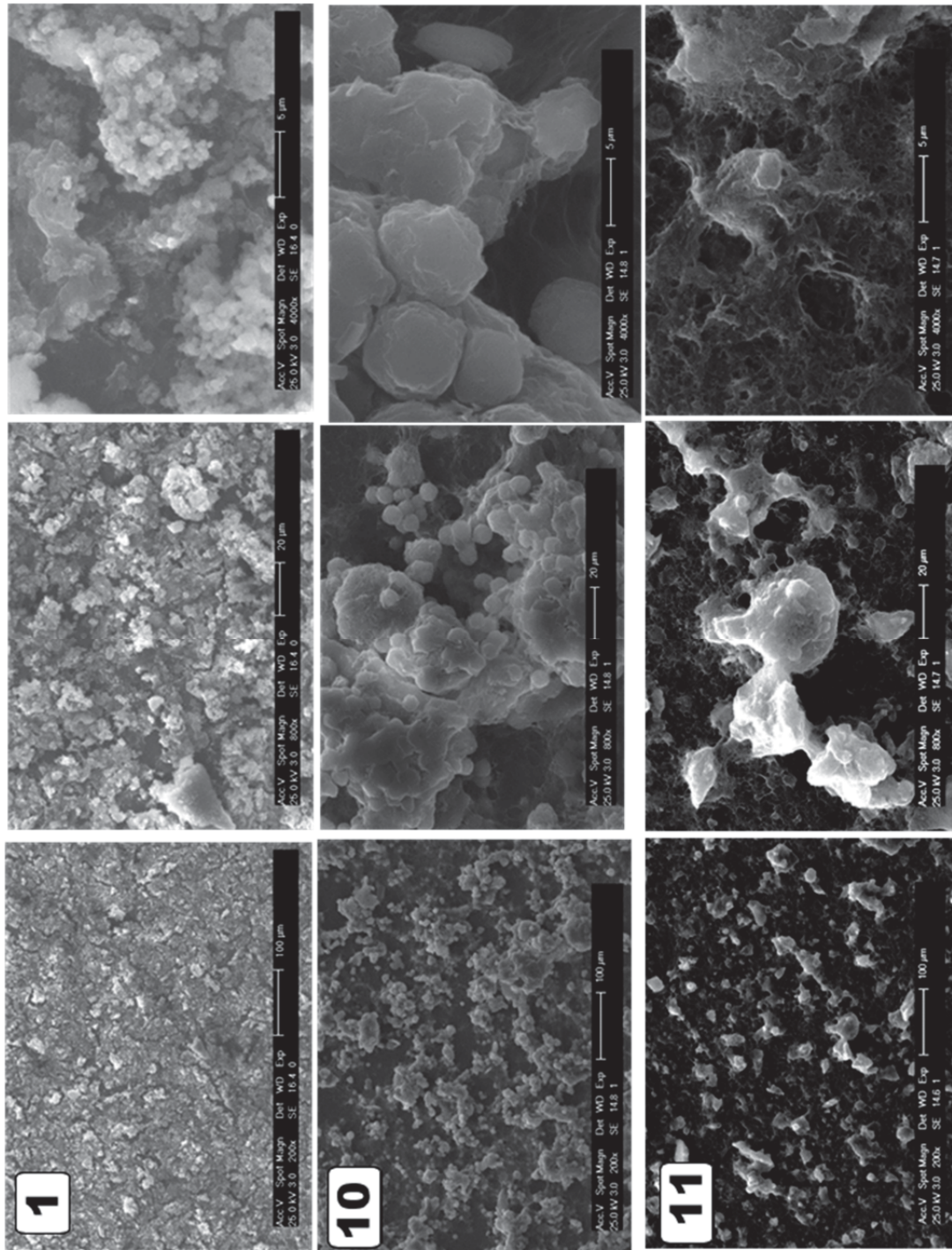


FIG. 4.

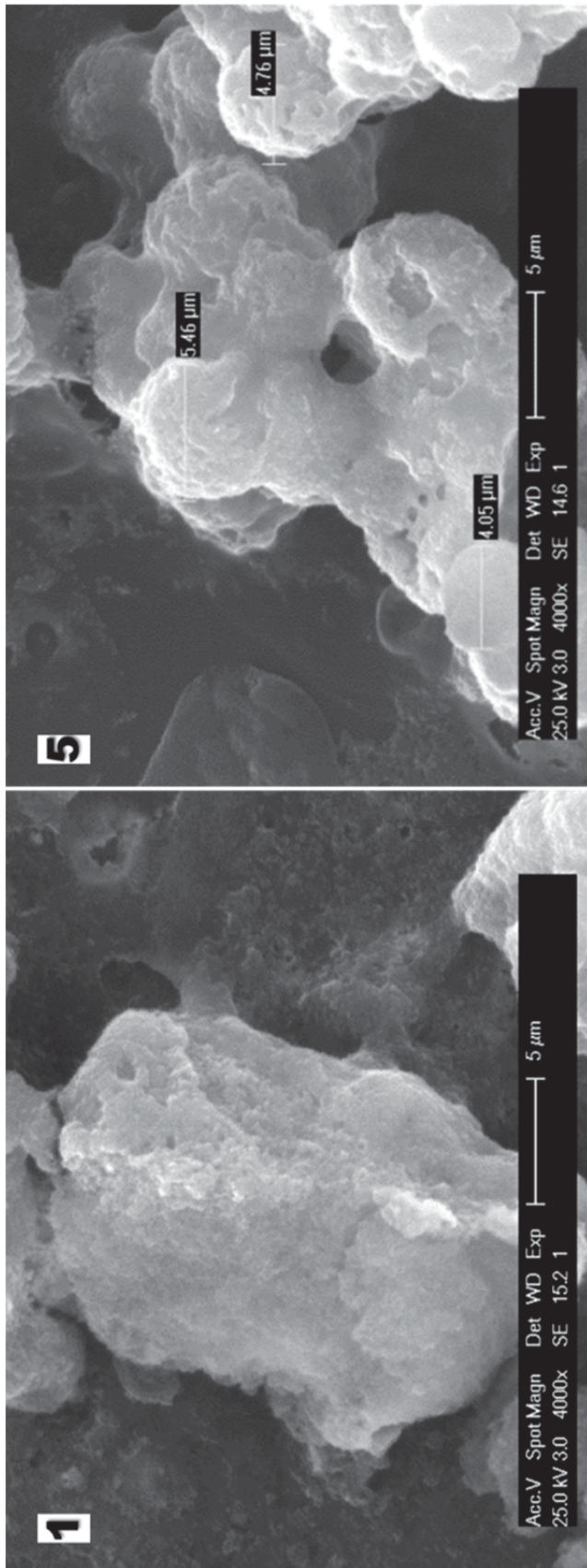


FIG. 5

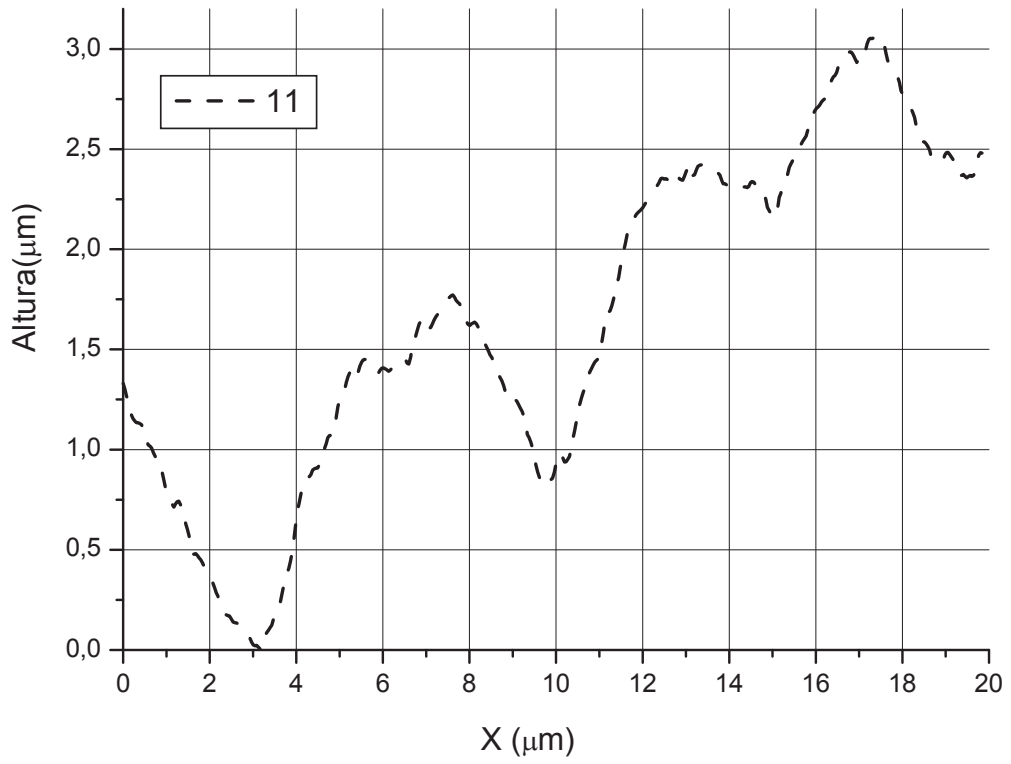


FIG. 6

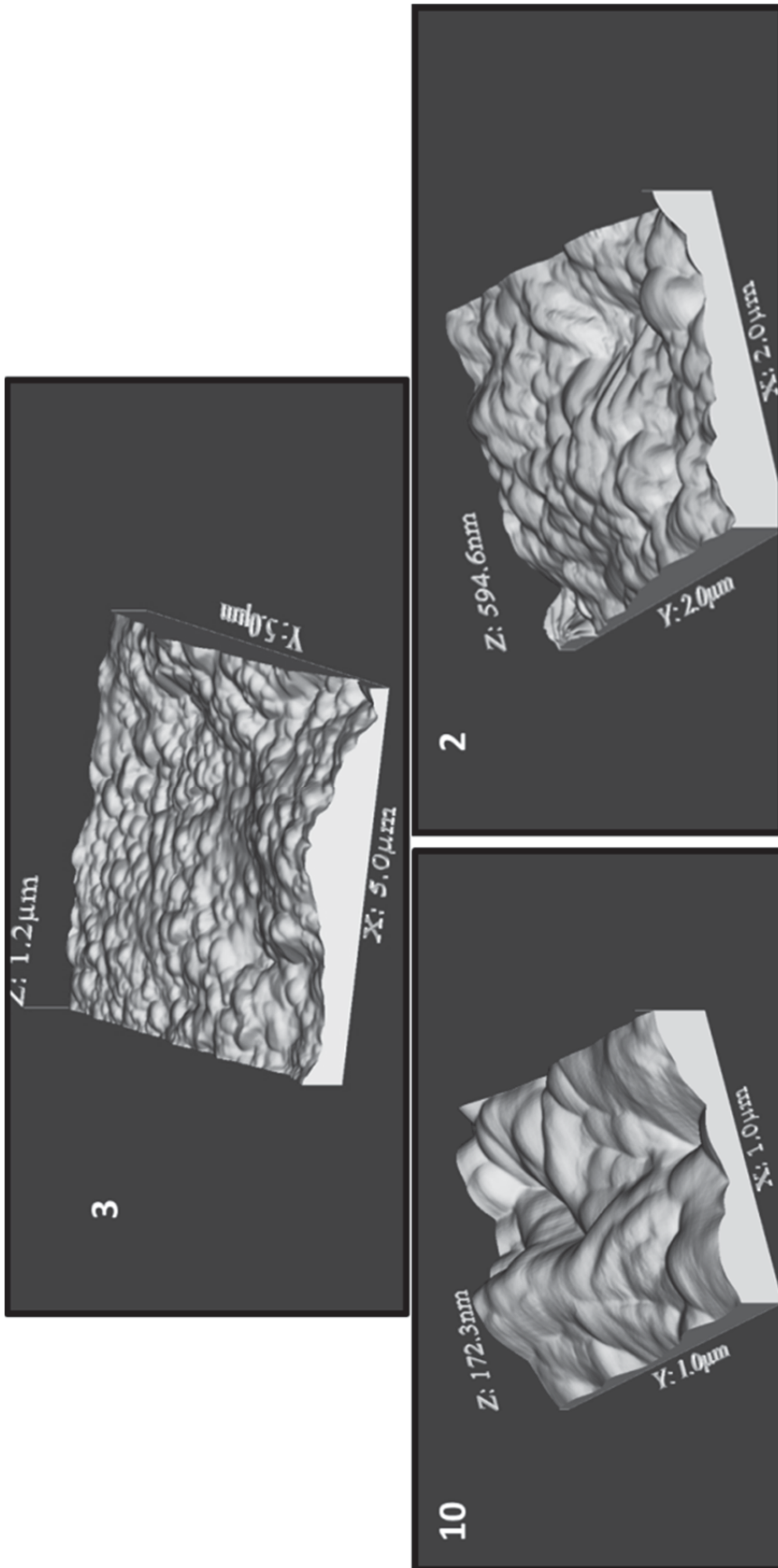


FIG. 7

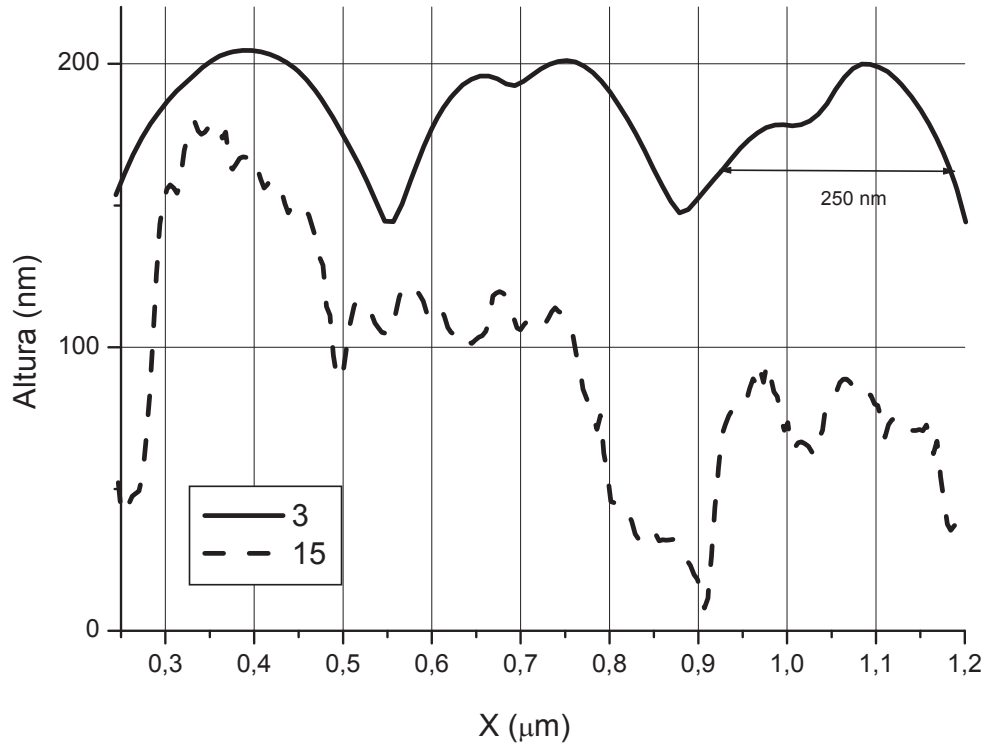


FIG. 8

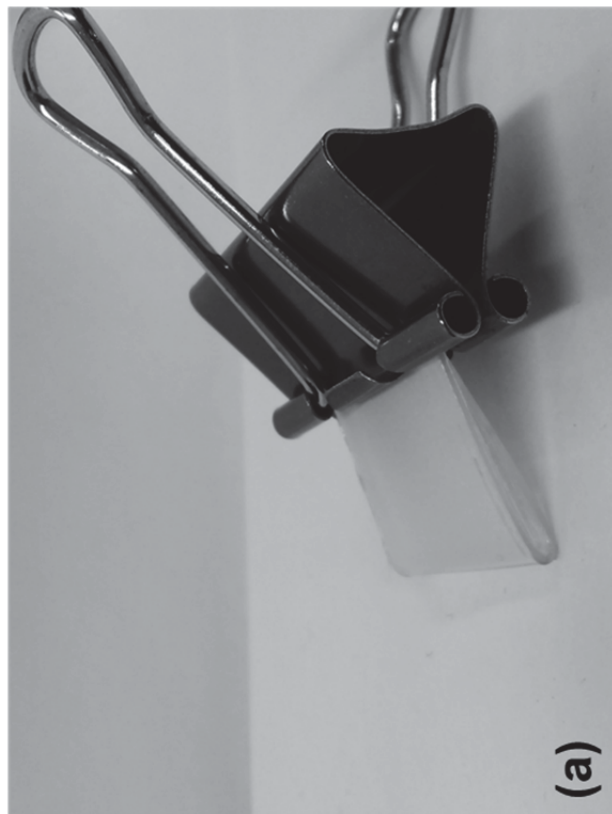
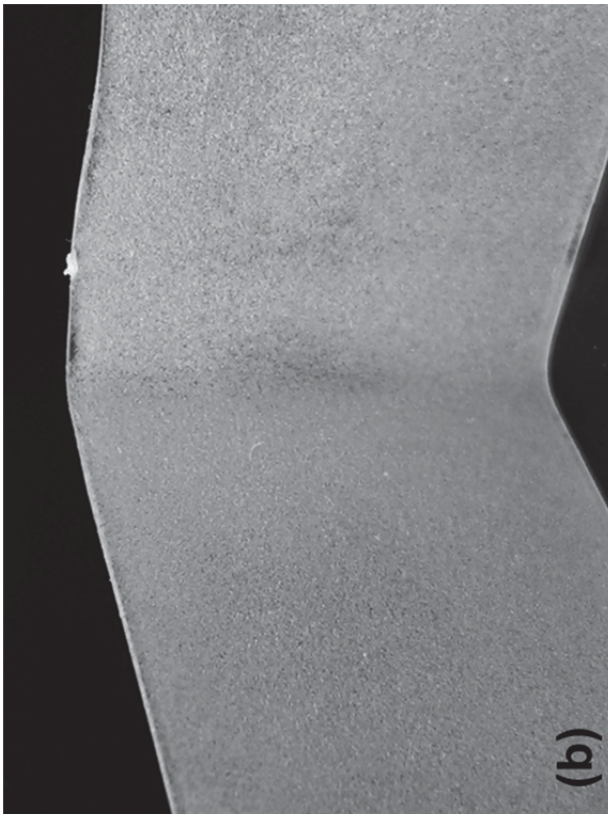


FIG. 9

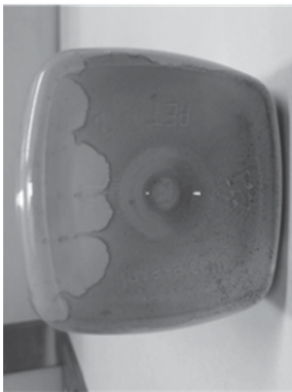
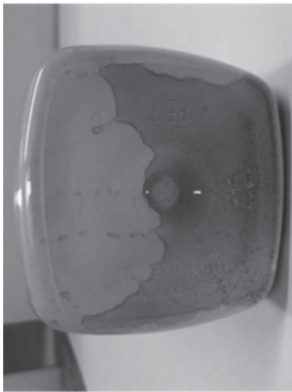
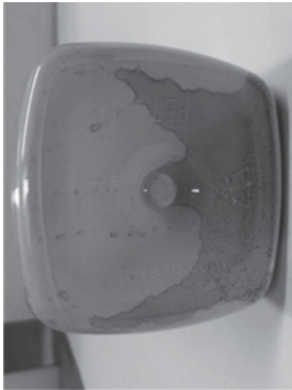


FIG. 10

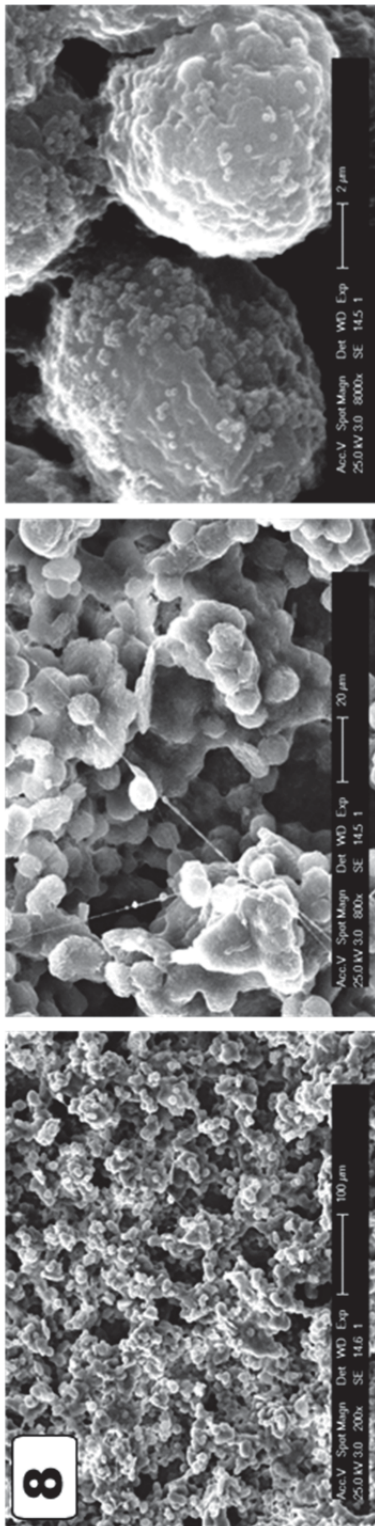


FIG. 11

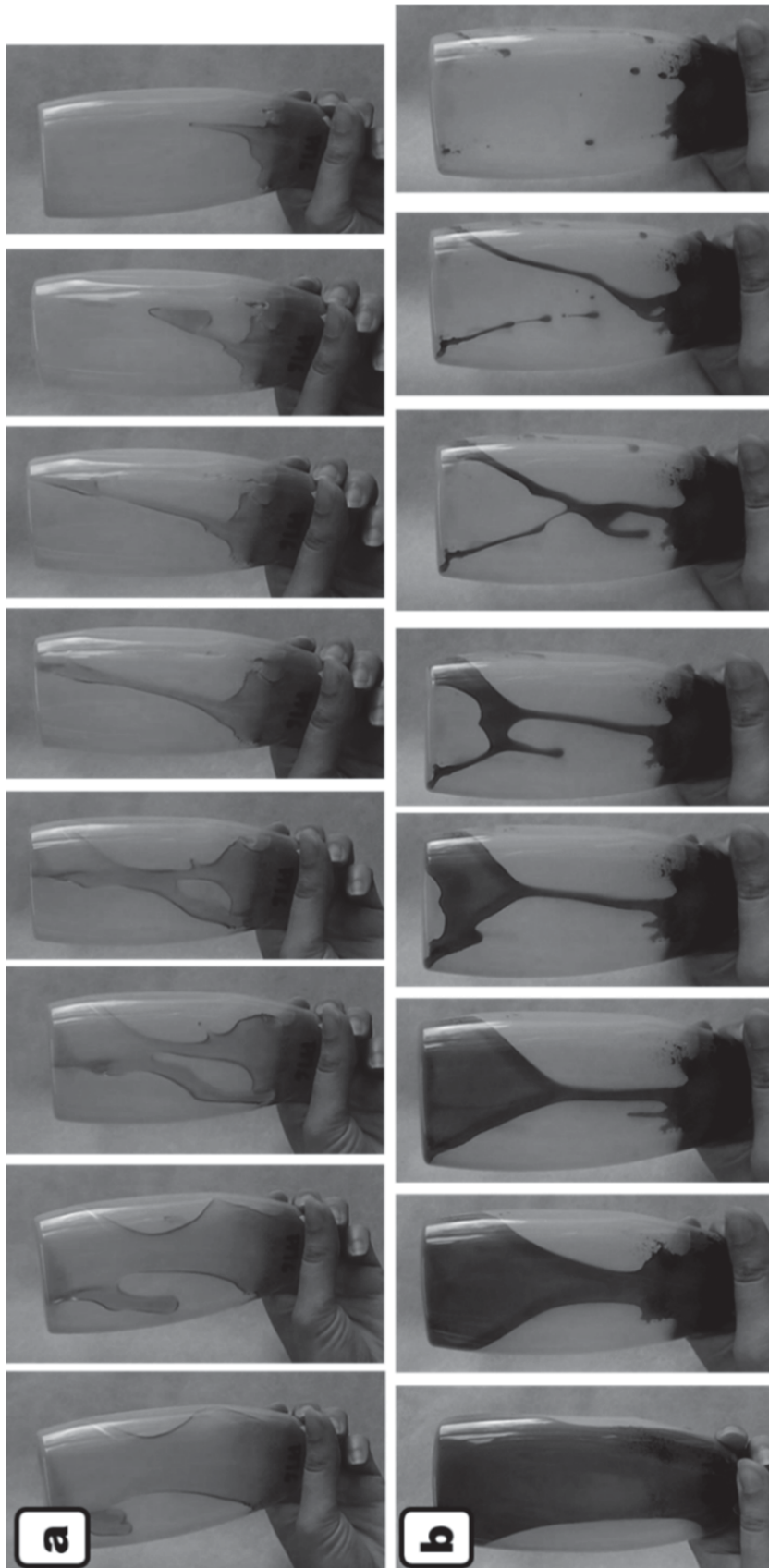


FIG. 12

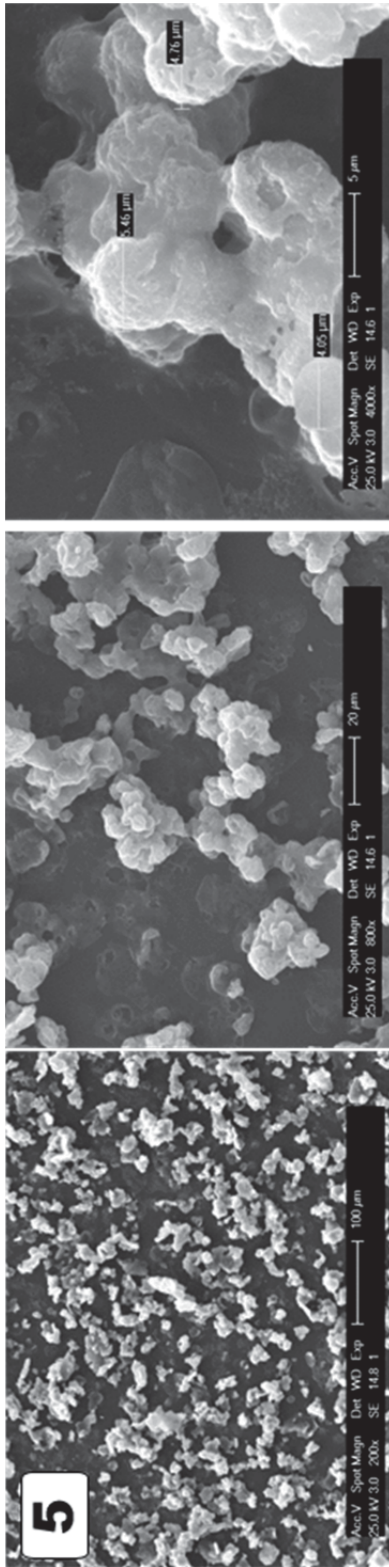


FIG. 13



FIG. 14 (a)

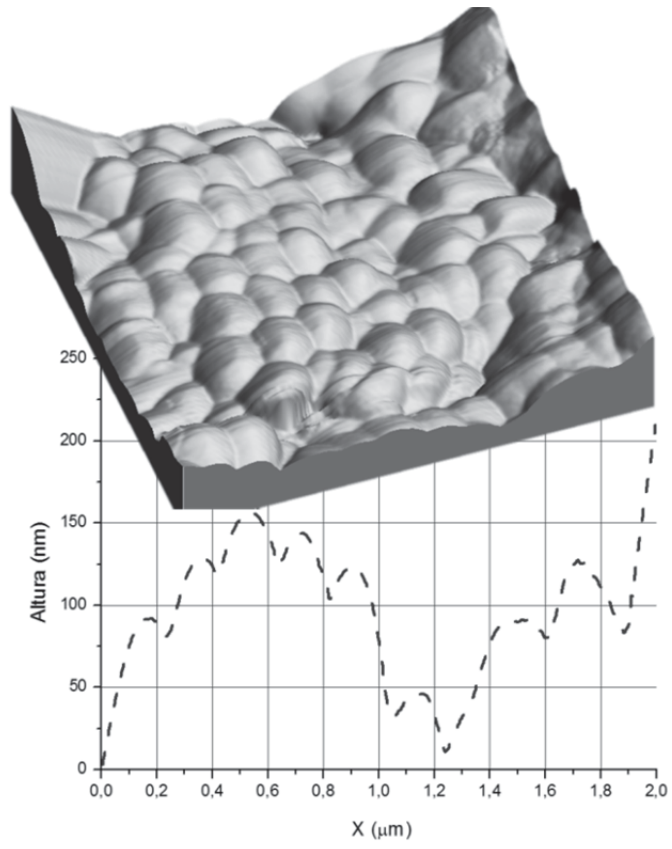


FIG. 14 (b)

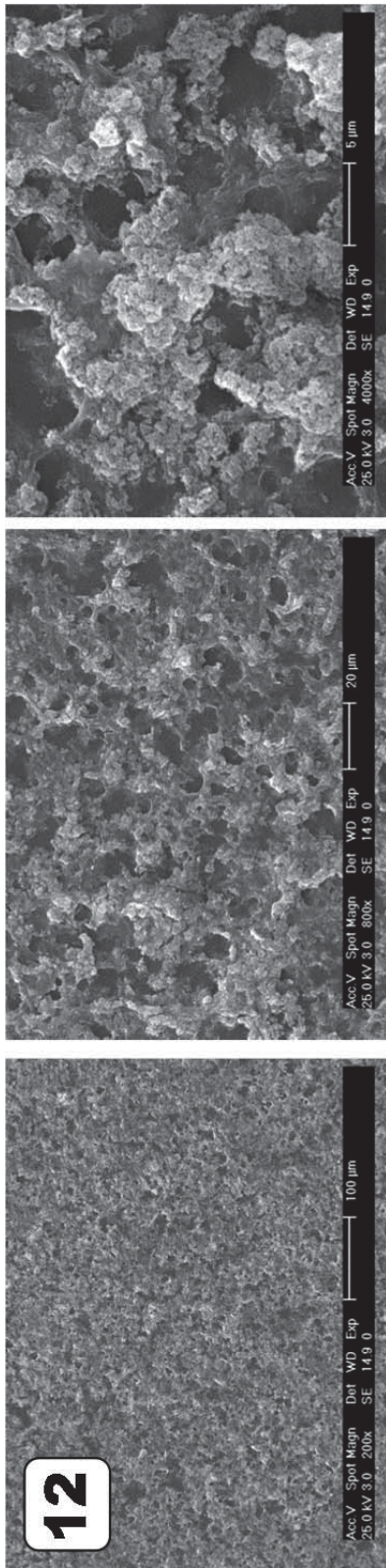


FIG. 15

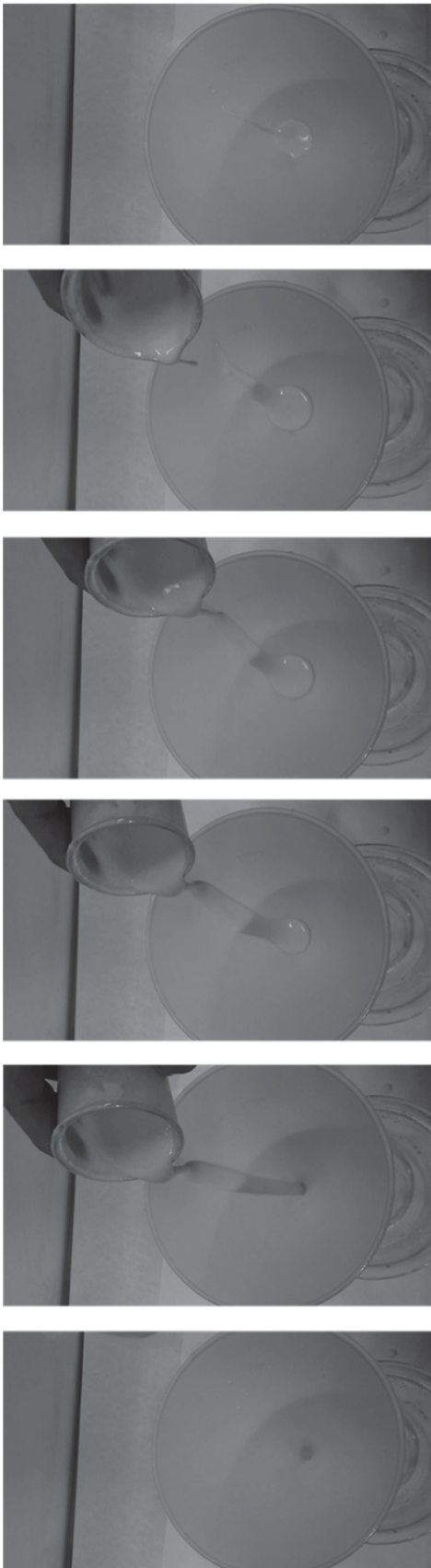


FIG. 16

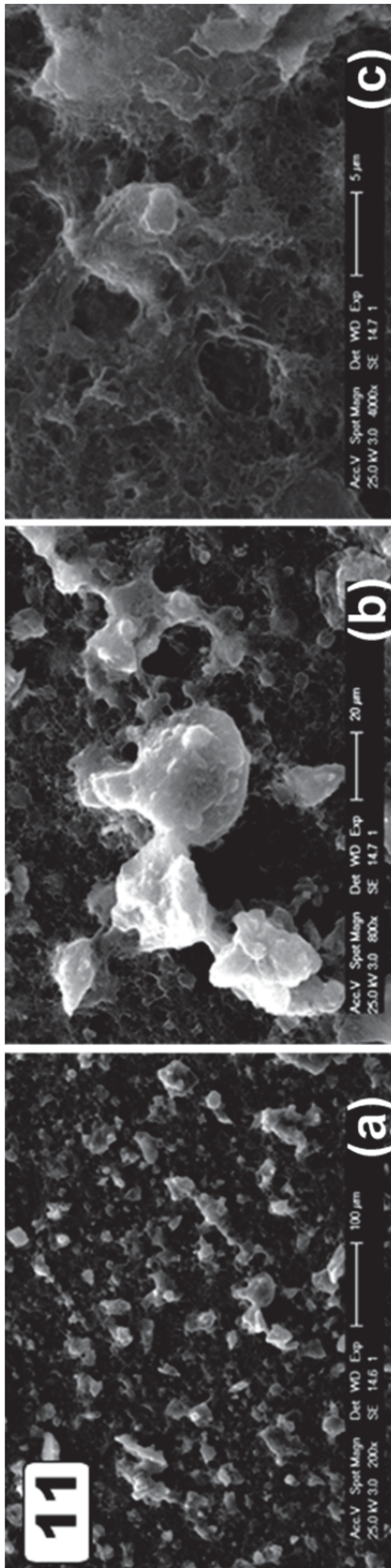


FIG. 17

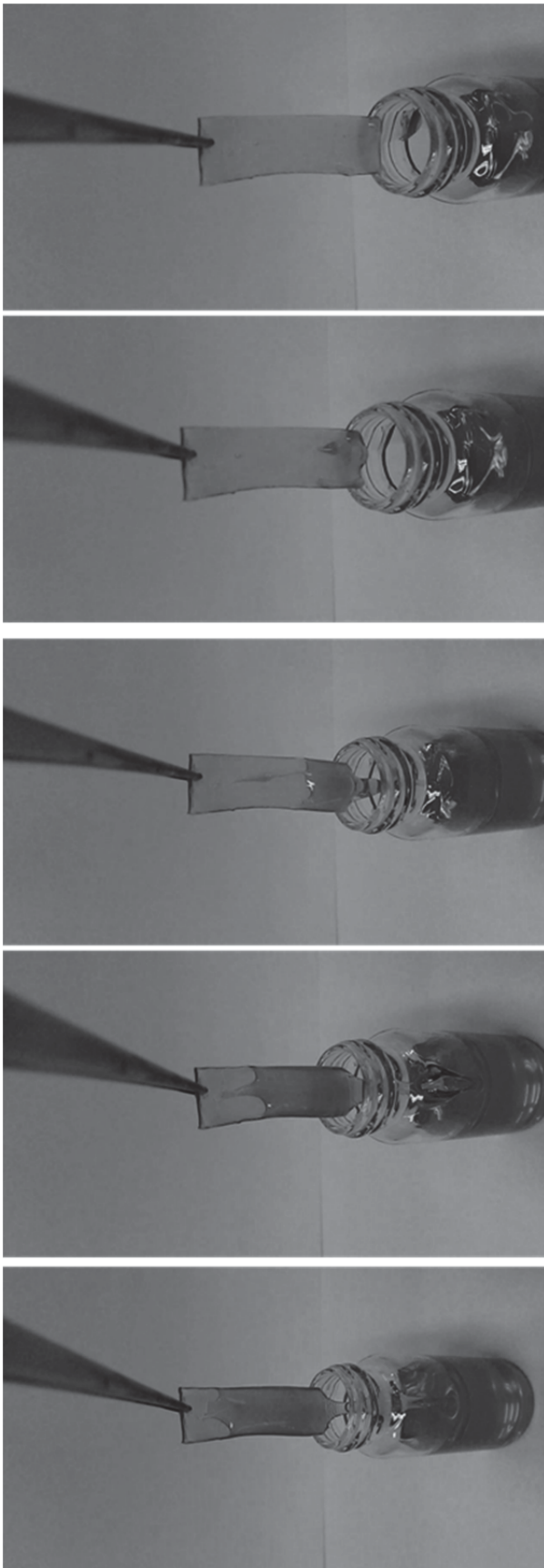


FIG. 18 (a)

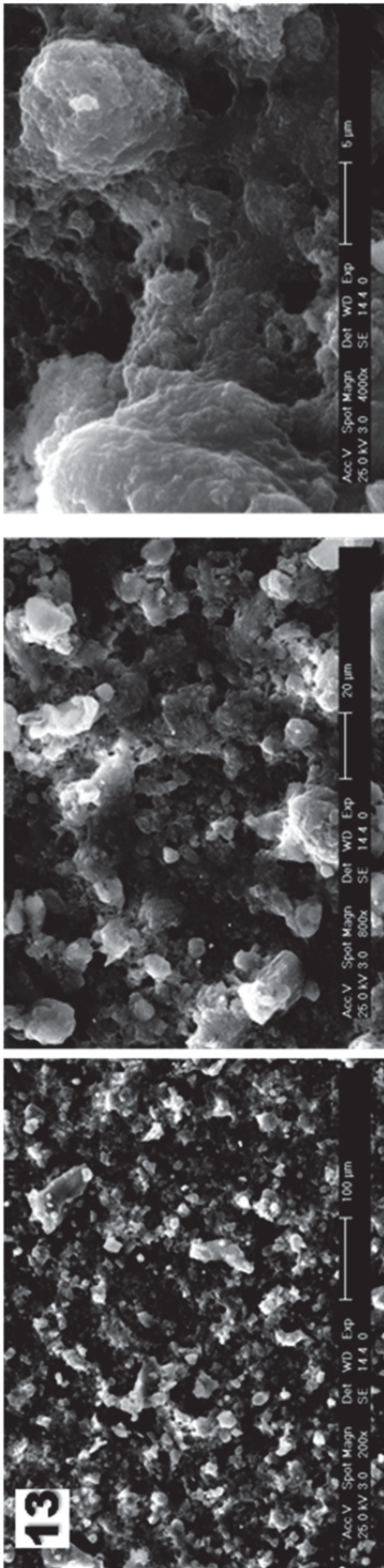
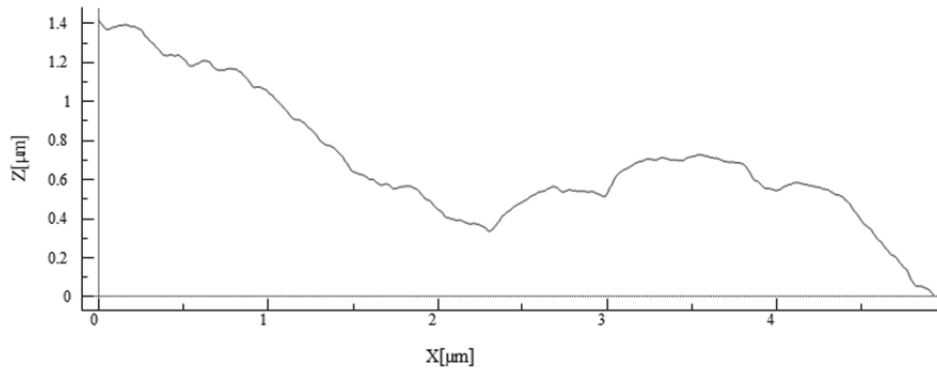
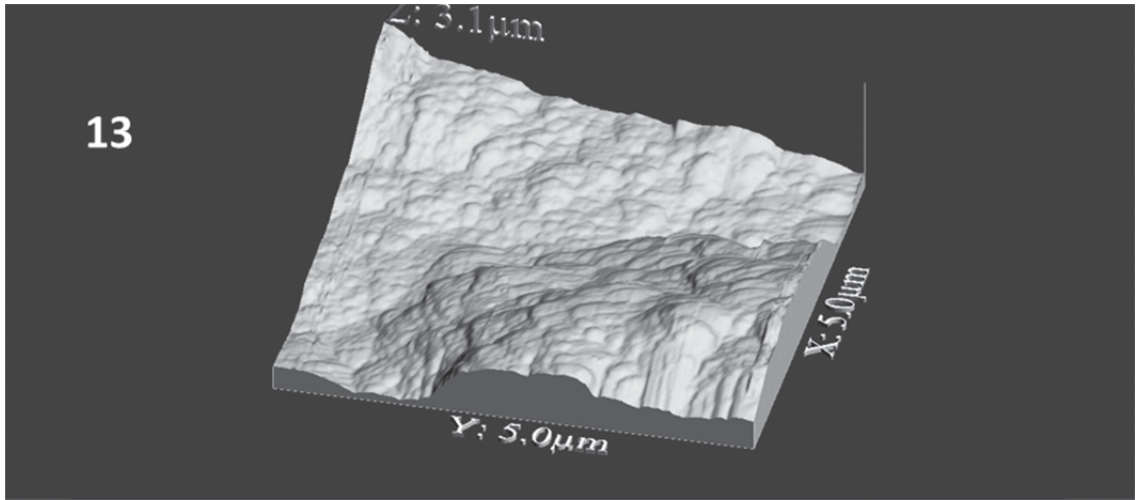


FIG. 18 (b)





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201631643

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2014145414 A1 (SMITH JONATHAN DAVID et al.) 18/09/2014, Todo el documento.	1-16
A	US 8535779 B1 (SMITH JONATHAN DAVID et al.) 17/09/2013, Todo el documento.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
31.05.2017

Examinador
C. Espejo Rodriguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D5/00 (2006.01)
B05D5/08 (2006.01)
B32B37/14 (2006.01)
B65D1/06 (2006.01)
B32B38/08 (2006.01)
B32B27/04 (2006.01)
B32B27/36 (2006.01)

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

C09D, B05D, B32B, B65D

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.05.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2014145414 A1 (SMITH JONATHAN DAVID et al.)	18.09.2014
D02	US 8535779 B1 (SMITH JONATHAN DAVID et al.)	17.09.2013

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

El objeto técnico de la invención es un recubrimiento antiadherente alimentario y libre de líquidos de impregnación.

El documento D01 se considera el más próximo al objeto de la invención y divulga un recubrimiento para contacto alimentario, antiadherente y superdeslizante que comprende:

- un polímero de tipo flourado, polialfaolefina, o hidrocarburo sintético entre otros y en una proporción de 50 a 95% en peso
- unas partículas de tamaño mayor a 0,2 micras (concretamente de 10 micras a 1 mm) constituidas de sílice o teflón, y en una proporción de 5 al 50% con respecto al peso total del recubrimiento.
- un sustrato sólido del tipo polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET), policarbonatos (PC), o poliamida (PA) donde se aplica el recubrimiento.

Encontrándose el recubrimiento en la cara interna del envase, contenedor, o del utensilio en contacto con el alimento contenido y siendo aplicado por pulverización en la misma cara interna referida.

El documento D02 divulga un recubrimiento antiadherente alimentario y superdeslizante que comprende:

- un polímero de tipo polisulfona que proporciona la textura rugosa previo a aplicar un líquido lubricante tipo oleato o aceite vegetal
- unas partículas de tamaño de tamaño mayor a 0,2 micras (de 5 a 500micras) constituidas de derivados de celulosa micro cristalizada
- un sustrato solido de tipo policarbonato (PC) o polietilentereftalato(PET) donde se aplica el recubrimiento

Ninguno de los documentos anteriormente comentados divulga que se trate de un recubrimiento que esté libre de líquidos de impregnación tal y como reivindica la primera reivindicación del objeto de la invención. De hecho, divulgan que se trata de recubrimientos tipo SLIP, donde es necesario infiltrar a la estructura del recubrimiento un líquido o lubricante sobre la que realmente deslizan los alimentos. El procedimiento divulgado en D01 y D02 obliga a llevarlo a cabo en dos pasos: inicialmente se crea en la superficie del sustrato sólido un recubrimiento poroso y posteriormente se infiltra el lubricante. El objeto técnico reivindicado en la reivindicación primera, describe que el recubrimiento está libre de líquidos de impregnación, lo que permite simplificar el procedimiento en un solo paso y evitar los problemas técnicos de reposición del lubricante cuando éste pierde el efecto deslizante en las estructuras SLIPS.

Ninguno de los documentos D01 a D02 se consideran lo suficientemente relevantes como para afectar al novedad y la actividad inventiva de la solicitud, sino que tan solo reflejan el estado de la técnica del campo al que pertenece al invención. Por tanto se considera que el objeto técnico de las reivindicaciones 1 a 16 es nuevo e inventivo según los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo de Patentes.