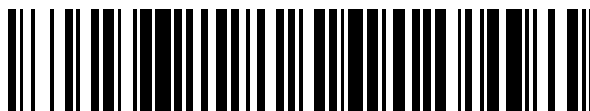


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 471**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08K 5/5415 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2016 PCT/EP2016/059737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2016 WO16177662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2016 E 16725043 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3292167**

54 Título: **Material compuesto autolimpiante para la producción de artículos moldeados de decoración interior para baños y cocinas**

30 Prioridad:

06.05.2015 IT UB20150293

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

22.11.2019

73 Titular/es:

**DELTA SRL (100.0%)
3, Via Grazia Deledda
62010 Montecassiano (MC) , IT**

72 Inventor/es:

**BUGIOLACCHIO, ANTONIO;
PIANESI, MARIA SAVINA y
ROSSINI, SAMUELE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 732 471 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

5 Material compuesto autolimpiante para la producción de artículos moldeados de decoración interior para baños y cocinas.

10 La presente solicitud de patente industrial se refiere a un material compuesto autolimpiante para producir en general, artículos moldeados de decoración interior para baños y cocinas, tales como lavabos, encimeras, fregaderos, bañeras, artículos de decoración interior y similares.

15 La solicitud de patente WO2013/017651 a nombre del mismo solicitante describe un material compuesto autolimpiante que tiene una composición que comprende cargas minerales a base de cuarzo y dióxido de titanio nanométrico fotocatalítico (TiO_2) mezclado en un jarabe metacrílico que contiene metilmetacrilato MMA y polimetacrilato de metilo PMMA. Dicha composición se mezcla con algunas cargas minerales y otros productos químicos y la mezcla obtenida se moldea o inyecta en un molde para obtener el producto terminado mediante polimerización.

20 La citada solicitud de patente WO2013/017651, que utiliza cargas minerales de cuarzo y un jarabe metacrílico compuesto de un monómero y un polímero, describe un material que también se usa en aplicaciones de cocina que requieren una alta resistencia mecánica porque la superficie sufre un alto estrés mecánico, químico y físico causado por las herramientas de cocina, tales como sartenes, tablas de cortar, cuchillos y cubiertos. No obstante, el producto obtenido según la patente WO2013/017651 presenta las características típicas de los materiales de termo endurecimiento; las superficies y formas se obtienen
25 mediante el moldeo cuando la mezcla líquida se polimeriza y se convierte en un compuesto sólido.

30 Las superficies del producto son perfectamente homogéneas y el producto está listo para su uso, sin la necesidad de ningún tratamiento adicional. Sin embargo, no es posible realizar operaciones de reparación o pulido después de extraer el producto del molde. Las operaciones de taladrado o corte deben realizarse con máquinas provistas de herramientas de diamante industrial con dureza MOHS 10, ya que deben tener una dureza superior a la del cuarzo, que tiene una dureza de MOHS de aproximadamente 7.

35 En consecuencia, las cargas minerales de cuarzo hacen que el producto final sea extremadamente duro, no maleable y con una moldeabilidad compleja. El término "moldeabilidad" indica una transformación de la resina en material compuesto de acuerdo con la técnica anterior. Los fabricantes de productos moldeados hechos de materiales duros usan el cuarzo como carga mineral porque la superficie debe soportar impactos, golpes y rasguños en su superficie. Por lo tanto, si el producto final es defectuoso o se daña, no se puede reparar.

40 El jarabe de metacrílico que contiene MMA requiere de un moldeo con un nivel de conocimiento complejo; de hecho, se deben utilizar moldes especiales y un proceso de moldeo delicado.

45 Además, debido a la presencia de reticuladores, la mezcla de cargas minerales de cuarzo y jarabe metacrílico que contiene MMA genera enlaces químicos elevados y una alta reticulación de las cargas minerales de cuarzo, que está altamente inter cruzada, lo que hace que el producto final no sea moldeable con calor o que se pueda trabajar con él.

50 El propósito de la presente invención es eliminar los inconvenientes de la técnica anterior al proporcionar un material compuesto autolimpiante utilizado para producir artículos moldeados de decoración interior para baños y cocinas, que sea suficientemente suave y moldeable como para trabajarlo y repararlo.

Otro propósito de la invención es proporcionar un material compuesto autolimpiante que sea fácilmente formable con calor y moldeable con moldes particularmente simples y con un proceso de moldeo sencillo.

55 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material compuesto autolimpiante que sea intrínsecamente fotocatalítico, eficaz, y, al mismo tiempo, respetuoso con el medio ambiente y que no sea tóxico para el ser humano y el medio ambiente.

60 Estos propósitos se logran en la invención, de acuerdo a las características de la reivindicación independiente 1.

En esta descripción, los porcentajes se indican con respecto al peso del producto final, excepto cuando se indica una proporción porcentual.

65 El material compuesto de acuerdo con la presente invención tiene la siguiente composición:

- 50-85% en peso de cargas minerales con base de trihidrato de alúmina (ATH) con un tamaño comprendido entre 10 y 50 micrones,
 - 10-30% de resina de poliéster;
 - dióxido de titanio fotocatalítico (TiO₂) dispersado en el jarabe de metacrílico en un porcentaje en peso de 0,05 - 5% con respecto al peso de la resina de poliéster;
 - agente de compatibilización, como el silano, para anclar el fotocatalítico TiO₂ a la resina de poliéster; y
 - monómeros reticulados para obtener la reticulación de la resina de poliéster o de la mezcla de ésta.
- Preferiblemente, se usa exclusivamente una resina de poliéster. De hecho, la resina de poliéster se puede polimerizar fácilmente a temperatura ambiente con catalizadores conocidos. El proceso de moldeo de resinas de poliéster es simple y se puede realizar utilizando moldes sencillos y económicos.
- Después de realizar algunas pruebas experimentales, el solicitante descubrió que la reticulación del TiO₂ se obtiene también con resina de poliéster. Además, la resina de poliéster es estable, y también permanece estable después de agregar TiO₂.
- Ventajosamente, se utiliza una resina de poliéster de tipo POLYLITE 32166-16 REICHHOLD. El POLYLITE® 32166 es una resina de poliéster con una base de ácido isoftálico y neopentilglicol, con baja viscosidad, un alto contenido de sólidos y un bajo contenido de estireno. Las resinas de poliéster POLYLITE® 32166 son resinas fundidas desarrolladas para producir materiales que no necesitan ser cubiertos con una capa de gel. Estas resinas son rígidas, con reactividad media, y baja viscosidad. Están estabilizadas contra los rayos UV. La resina de poliéster POLYLITE® 32166 soporta el deterioro causado por el agua, tiene una buena resistencia a las manchas, una temperatura muy alta en la deformación por calor, una alta resistencia al choque térmico y una alta resistencia a muchas soluciones orgánicas e inorgánicas así como a disolventes.
- También se puede usar una mezcla de resina de poliéster y metilmetacrilato (MMA) en lugar de resina de poliéster.
- La resina de poliéster tiene poca resistencia a la luz y tiende a volverse amarilla luego de una larga exposición a la radiación UV. La adición de un porcentaje de MMA (0,5-15%) a la resina de poliéster reduce o casi elimina este fenómeno.
- El uso de MMA en poliéster hace que la estructura del compuesto sea más eficaz en términos de características mecánicas. Además, el uso de MMA reduce el tiempo de post-curado del producto de poliéster porque MMA mejora considerablemente la reticulación durante la polimerización, más que el estireno que se usa normalmente en las resinas de poliéster.
- Sin embargo, el porcentaje en peso de MMA en la mezcla debe ser inferior al 15% con respecto al peso total de la mezcla. Por lo tanto, la cantidad de resina de poliéster debe ser superior al 85% con respecto al peso total de la mezcla. Esto garantiza las ventajas antes mencionadas, que están relacionadas con la resina de poliéster.
- El trihidrato de alúmina (ATH) tiene una dureza de MOHS inferior a 5, lo que hace que el producto final sea igual de blando, maleable, reparable y viable que la madera, en cuanto a que se puede trabajar con las herramientas que normalmente utiliza un carpintero. En vista de lo anterior, si el producto final se daña, dicho daño se puede reparar mediante una operación mecánica, como la abrasión y el rellenado con un pegamento especial que se puede pulir con chorro de arena y puliendo después del endurecimiento, reparando así perfectamente las partes dañadas, las grietas o los defectos.
- El trihidrato de alúmina (ATH) debe tener un tamaño de 10-50 micrones para obtener un material homogéneo y compacto con una reología adecuada para la formación a baja presión en un molde, sin gradientes de sedimentación o sedimentación de la carga mineral.
- Aunque el TiO₂ crea una reticulación eficaz con la resina de poliéster, fue necesario verificar si, al usar ATH, dicha reticulación no evitaba la termoformabilidad y la facilidad de reparación del producto final con pegamentos o rellenos adecuados. Las pruebas experimentales demostraron que el producto final obtenido después del moldeo aún es formable térmicamente.
- Opcionalmente, se pueden añadir a la composición cargas minerales de tipo silícico (SiO₂) con un tamaño

inferior a 0,1 mm en una cantidad comprendida entre el 2% y el 15% de la composición. Por ejemplo, la cristobalita, silicato de calcio, wollastonita y/o feldespatos, microesferas de vidrio llenas y huecas (iluminadas) se pueden usar entre las cargas minerales de tipo silíceo (SiO_2).

5 Las cargas minerales no metalíferas que se pueden usar incluyen el talco blanco, la arena de cuarzo, la arena silícea, la arena de carbonato, el carbonato de calcio, los granulados de mármol, el cuarzo ventilado, baritas, caolines, alúmina hidratada, borato de calcio hidratado, trihidrato de alúmina, micas, óxidos de aluminio, sesquioxido de aluminio, óxidos de magnesio, wollastonita, feldespato, vidrio molido virgen y microesferas de vidrio llenas y huecas (iluminadas).

10 Además, se pueden añadir cargas minerales vírgenes o recicladas. La recuperación de las cargas minerales se deriva de las cargas provenientes del procesamiento de materiales de ATH, de la cerámica de cuarzo y del vidrio reciclado o de la chatarra de los fregaderos.

15 Se obtiene una dispersión al mezclar los materiales de la composición, que contiene TiO_2 nanométrico fotocatalítico que se adhiere química e íntimamente a la estructura de la composición, lo que hace que la dispersión total sea fotocatalítica tanto superficial como interiormente.

20 El producto obtenido mediante la polimerización de dicha dispersión es un compuesto de resina de poliéster cargada con una carga mineral suave (dureza de MOHS inferior a 5). Dicho producto es un producto altamente innovador sin precedentes en el mercado hasta ahora, ya que es un producto suave que puede trabajarse, repararse y termoformarse fácilmente, además de tener excepcionales propiedades fotocatalíticas intrínsecas.

25 Se debe tener en cuenta que la resina de poliéster no requiere conocimientos o habilidades especiales de moldeo, ya que esta tecnología ha sido estudiada y utilizada durante muchos años. La moldura de resina de poliéster hace uso de sistemas simples y catalizadores conocidos. Los moldes utilizados para procesar dichas dispersiones de poliéster son muy sencillos de hacer (utilizando resina epoxi, o resina de poliéster o polietileno con refuerzos de fibra de vidrio), no están estructurados y son ventajosamente económicos.

30 Usando trihidrato de alúmina (ATH) como carga mineral, el producto final es un compuesto que puede trabajarse fácilmente con herramientas de carpintero comunes, como sierras; además, las superficies se pueden pulir con chorro de arena o pulir con papel de lija ordinario y de grano de arena. Las superficies se pueden cortar, redondear, rellenar, pulir, termoformar, perforar, pulir con arena y pegar.

35 Al ser una resina dúctil que es muy fácil de trabajar, el producto de acuerdo con la presente invención tiene propiedades únicas que permiten hacer superficies sin uniones o con uniones casi imperceptibles. Es estéticamente agradable y cálida al tacto, con una superficie aterciopelada. Las superficies se pueden renovar y restaurar a su aspecto original con un detergente abrasivo delicado y una esponja abrasiva. Las superficies se pueden pulir con chorro de arena en la versión mate o pulir con acabado pulido de espejo.

40 Este material es fácil y rápido de mantener. Se puede limpiar con agua jabonosa o detergentes comunes para eliminar la mayoría de las manchas o la suciedad depositada en su superficie. Se recomiendan detergentes en gel o abrasivos, que enjuagan bien la superficie con una esponja abrasiva; de esta manera, se mantendrá la superficie mate original. Al ser un material homogéneo en todo su grosor, puede protegerse contra las agresiones de la superficie, como rasguños, quemaduras de cigarrillos y manchas resistentes, restaurando la belleza de la superficie original simplemente siguiendo estas instrucciones: el daño superficial pequeño se puede reparar con una esponja abrasiva y un limpiador abrasivo común. Al pulir superficialmente la parte dañada, si el defecto aún es visible, la superficie se puede tratar nuevamente con un papel de lija de grano de arena muy fino.

45 Las características adicionales de la invención aparecerán más claras a partir de la siguiente descripción, que se refiere a realizaciones meramente ilustrativas, no limitativas, que se muestran en los ejemplos y en las figuras adjuntas, en las que:

55 La figura 1 muestra el anclaje de TiO_2 a la resina de poliéster;

60 La figura 2 es un gráfico que muestra la tendencia de ΔE de azul de metileno, medida con colorímetro en tres muestras, después de la exposición a una lámpara de xenón.

La figura 3 es un gráfico que muestra la tendencia de ΔE de eosina, medida con colorímetro, en tres muestras después de la exposición a una lámpara de xenón.

65 La figura 4 es un gráfico que muestra la tendencia de la viscosidad en tres muestras a lo largo del tiempo.

El proceso de producción del material autolimpiante prevé una primera etapa en el que el principio activo TiO_2 se añade a la resina de poliéster. Esta etapa proporciona un proceso de anclaje exclusivo, mediante enlace covalente, del principio activo TiO_2 a la estructura compuesta de la resina de poliéster, por medio de un agente de anclaje compatible compuesto por el agente de anclaje silanizante que determina la formación del enlace covalente entre el TiO_2 fotocatalítico y la resina de poliéster.

El silano es la causa de una reacción de silanización que produce un enlace covalente entre TiO_2 y el sustrato de poliéster. Dicho vínculo garantiza el anclaje del TiO_2 a la estructura mediante una fuerte unión irreversible.

El silano se dispersa perfectamente en la resina de poliéster mediante agitación a 900 rpm durante 10 minutos. Sucesivamente, el TiO_2 fotocatalítico se agrega a la resina de poliéster para obtener la mejor dispersión posible. Dicha formulación se mantiene en dispersión con un agitador de hélice a una velocidad de 900 rpm durante 2,5 horas. Luego, la velocidad se incrementa a 1800 rpm durante 30 minutos, de tal manera para garantizar una dispersión completa del TiO_2 en la resina de poliéster.

El tiempo necesario para la funcionalización, es decir, para la silanización del titanio fotocatalítico, es de aproximadamente 3 horas. Después de tal tiempo de reacción, se pueden añadir los componentes restantes.

La figura 1 muestra el anclaje de TiO_2 a la resina de poliéster.

Todos los otros componentes se agregan después de anclar el TiO_2 a la función silosánica del silano, a partir de cargas minerales de trihidrato de alúmina (ATH), seguido de reticuladores.

La dispersión cargada se mantiene homogéneamente en agitación con un agitador de hélice a una velocidad de 900 rpm durante 2,5 horas y a una velocidad de 1800 rpm durante 30 minutos.

La dispersión final se coloca en un molde y la polimerización se lleva a cabo térmica o químicamente a temperatura ambiente.

Térmicamente, el material se calienta partiendo de una temperatura ambiente de 25 a 30 °C durante un tiempo comprendido entre 30 y 40 minutos, luego se aumenta la temperatura en escalas de calentamiento hasta los 100 °C y se enfría dependiendo del tipo de dispersión y del sistema de termostatación del molde.

La tabla 1 muestra un ejemplo de un ciclo de calentamiento típico para una dispersión de poliéster fuertemente cargada.

Tabla 1

TIEMPO (min)	Temperatura
0	30 °C
0-60	65 °C
Durante 8 horas	100 °C

45

Químicamente, utilizando la misma formulación / composición química, la polimerización ocurre por medio de una serie de catalizadores adecuados que inician la reacción a temperatura ambiente.

- Peróxido de terbutilo TBPM producido por Pergan PEROXAN PM-25
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- THIOCURE® PETMP Pentaeritritol tetra (3-mercaptopropionato) producido por BRUNO BOCK.

55

Se logran los mismos resultados estéticos, mecánicos y químicos en las dos polimerizaciones químicas y térmicas diferentes.

Las resinas de poliéster funcionalizadas con TiO_2 fotocatalítico mostraron excelentes resultados en términos

de degradación de diversas moléculas orgánicas, tales como ácido oléico y agentes colorantes, como la eosina Y, azul de metileno y rojo de metilo. Se logró obtener un material polimérico cargado con superficie autolimpiantea mediante la dispersión en masa del TiO_2 en presencia de la función silosánica del metacrilato de 3- (trimetoxisilil) propilo.

5 El grupo silosánico permite anclar el TiO_2 a la estructura de resina de poliéster y al mismo tiempo actúa como agente disgregante; de esta manera, el TiO_2 está completamente disperso en el material tanto en la superficie como en la masa.

10 Las partículas de carga mineral de trihidrato de alúmina (ATH) con un tamaño inferior a 0,1 mm proporcionan una homogeneidad adecuada a la composición de dispersión y favorecen una superficie homogénea en el moldeo.

15 Ventajosamente, el TiO_2 está en forma de anatasa y en polvo, con un tamaño de grano nanométrico inferior a 300 nm.

Ventajosamente, la parte polimérica está compuesta únicamente de resina de poliéster.

20 Se puede agregar un monómero metacrílico, como el metacrilato de metilo (MMA), a la resina de poliéster, en porcentaje en peso inferior al 15% en comparación con el peso de la resina de poliéster y la mezcla de MMA.

25 Preferiblemente, el agente de anclaje compatibilizante es silano, que se agrega a la mezcla en una cantidad igual a la del TiO_2 ; el silano se puede agregar hasta una cantidad doble en comparación con TiO_2 para garantizar una completa desagregación del fotocatalizador (TiO_2).

Si el agente de compatibilización es trimetoxisilano, catalizadores de silanización, isopropilamina (IPA) y ácido metacrílico (AMA) se utilizan en igual cantidad.

30 La peculiaridad de la invención está representada por la dispersión de dióxido de titanio fotocatalítico (TiO_2) en el interior de la resina de poliéster y el poliéster con metacrilato de metilo y carga mineral que se polimeriza sucesivamente. Por este motivo, los siguientes estudios comparativos y pruebas se realizaron tanto en resinas reticuladas como en resinas que contienen el TiO_2 fotocatalítico, ambos después de
35 agregar material inorgánico, como las cargas minerales de trihidrato de alúmina (ATH) que representan la del producto final.

La degradación fotocatalítica se lleva a cabo exclusivamente mediante el TiO_2 que se encuentra en la superficie del material polimérico. El TiO_2 es un catalizador heterogéneo que, cuando es activado por la luz, puede generar una serie de especies activas oxigenadas, tales como O_2^- , $\cdot\text{OH}$, y H_2O_2 , que son adecuados
40 para degradar la mayoría de los agentes orgánicos. Por lo tanto, TiO_2 sólo actúa como catalizador y no participa directamente en el proceso de degradación.

Con base en las consideraciones anteriores, la preparación del material funcionalizado con TiO_2 se realizó mezclando varios componentes orgánicos como se indica a continuación:

45

PARTE ORGÁNICA

- 50
- jarabe metacrílico: metilmetacrilato (MMA) / polimetilmetacrilato (PMMA); o
 - resina de poliéster de tipo POLYLITE 32166-16 REICHHOLD; o
 - resina de poliéster de tipo POLYLITE 32166-16 REICHHOLD y metacrilato de metilo MMA

AGENTES DE ENLACE CRUZADO:

- 55
- dietilenglicoledimetacrilato (EGDM);
 - tetraetilenglicoledimetacrilato (TEGDM);
 - trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA);

60 MOLÉCULA DE ANCLAJE

- 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (SILANO);

CATALIZADORES DE SILANIZACION

- 65
- isopropilamina (IPA);
 - ácido metacrílico (AMA);

AGENTES DE LIBERACIÓN:

- 5
- ácido esteárico;
 - estearato de zinc;

FAMILIAS DE CARGAS MINERALES

- 10
- silicatos (cuarzo, cristobalitas, siliconas, vidrio, microesferas de vidrio iluminadas llenas y/o vacías), de tipo virgen o reciclados
 - aluminas (trihidrato de alúmina ATH, óxidos de aluminio) de tipo virgen o reciclado.

15 La recuperación puede ser tanto de tipo interno como externo. Es de tipo interno reutilizando fregaderos molidos [triturados] como carga mineral de recuperación ecológica o de tipo externo mediante el uso de cargas minerales recuperadas de otras industrias, como la cerámica y la minería en lugar de cuarzo, o ATH u otras cargas de minerales vírgenes.

20 A continuación se presentan tres ejemplos de las muestras utilizadas para varias pruebas comparativas con la técnica anterior. Las composiciones de la muestra se caracterizan por un contenido diferente de parte orgánica, cargas minerales y TiO_2 , pero con la misma cantidad de agentes de reticulación y silano.

25 **EJEMPLO 1:** (PMMA / MMA (jarabe) + 0,3% TiO_2 + cuarzo) (composición descrita en WO2013 / 017651)

Los siguientes componentes se mezclan en un recipiente de polietileno de alta densidad de 1000 cc utilizando un agitador de hélice (velocidad de 900 a 1800 rpm):

- 30
- 305,00 gramos de metacrilato de metilo de alta pureza.
 - 45 gramos de polímero de metacrilato de metilo.

35 La mezcla se agitó hasta que se obtuvo la disolución completa del polímero de polimetilmetacrilato de PMMA.

Luego se agregaron los siguientes componentes:

- 40
- 6 gramos de silano DYNASYLAN MEMO 3 (trimetoxisilil) propil metacrilato.
 - 3 gramos de TiO_2 P-25 producido por DEGUSSA.

El tiempo mínimo de mezcla es de 2,5 horas y luego se agregan los siguientes componentes:

- 45
- 620,36 gramos de carga mineral de tipo cuarzo con un tamaño de 0,1-0,6 mm y color blanco.
 - 4,00; 3,00; 12,00 gramos de agentes de reticulación, respectivamente de EGDM - TEGDM - TMPTM.
 - 0,60 gramos de estearato de zinc.

50 Cantidades variables de ácido metacrílico (AMA) e isopropilamina (IPA) en mezclas de 0,22 gramos respectivamente se usaron como catalizadores de silanización.

55 La preparación se realiza mezclando los componentes mencionados anteriormente en el siguiente orden. En primer lugar, el metacrilato de metilo se mezcla con polimetilmetacrilato (PMMA). Luego se agregan agentes de reticulación (EGDM, TEGDM, TMPTM) y estearato de zinc, y la dispersión se agita durante al menos 2,5 horas. De esta manera, solo se mezcla la parte orgánica. Luego se agrega DYNASYLAN MEMO (metacrilato de 3- (trimetoxisilil) propilo), seguido de la adición de P-25 TiO_2 , AMA y IPA; de esta forma, se garantiza que el TiO_2 interactúa con la función silosánica antes de agregar la carga mineral que se proporciona en exceso con respecto a TiO_2 ; el enlace Ti-O-Si es suficientemente fuerte y esto excluye los fenómenos de competencia entre el cuarzo y la función silosánica $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, garantizando así el anclaje del TiO_2 fotocatalítico a la estructura polimérica.

60 Luego, se agregan la carga mineral y el estearato de zinc y la dispersión se agita o se remueve durante al menos 6 horas, que es el tiempo necesario para que la carga mineral de recuperación se adhiera a las funciones silosánicas que aún están libres.

65 Luego, se agrega 0,5% de catalizador de polimerización Perkadox 16 y 0,15% de ácido esteárico como agente de liberación y la solución se agita a 1800 rpm durante 30 minutos.

La dispersión final se coloca en un molde y la polimerización se realiza térmicamente: el material se calienta a partir de una temperatura ambiente de 25 a 30 °C, que se incrementa gradualmente en escalas de calentamiento hasta los 100 °C y se enfría, durante un tiempo promedio comprendido entre 20 y 40 minutos según el tipo de dispersión y el tiempo de termostato del molde.

5

Luego se agregan la carga mineral y el estearato de zinc y la dispersión se agita o se remueve durante al menos 6 horas, que es el tiempo que necesita la carga mineral para unirse a las funciones silosánicas que aún están libres.

10

Luego se agrega 0,5% de catalizador de polimerización Perkadox 16 y 0,15% de ácido esteárico como agente de liberación y la solución se agita a 1800 rpm durante 30 minutos. Luego, el material se moldea en los moldes y la polimerización se lleva a cabo de acuerdo con la técnica anterior.

15

EJEMPLO 2: (Poliéster + 0,3% TiO₂ + ATH) (Invención)

Los siguientes componentes se mezclan en un recipiente de polietileno de alta densidad de 1000 cc utilizando un agitador de hélice (900-1800 rpm):

20

- 420,00 gramos de poliéster POLYLITE 32166-16 REICHHOLD.
- 6 gramos de silano DYNASYLAN MEMO 3 (trimetoxisilil) propil metacrilato.

Luego se agregan los siguientes componentes

25

- 3 gramos de TiO₂ P-25 producido por DEGUSSA.

El tiempo mínimo de mezcla es de 2,5 horas y luego se agregan los siguientes componentes:

30

- 559,2 gramos de carga mineral de ATH (trihidrato de alúmina) con un tamaño inferior a 50 micrones.
- 4,00; 3,00; 12,00 gramos de agentes de reticulación, respectivamente de EGDM - TEGDM - TMPTM.
- 1,5 g de estearato de zinc.

35

Como catalizadores de silanización se utilizan cantidades variables de ácido metacrílico y mezclas de isopropilamina de aproximadamente 0,06 y 0,07 gramos respectivamente.

40

Luego, se agregan la carga mineral y el estearato de zinc y la dispersión se agita o se remueve durante al menos 6 horas, que es el tiempo que necesita la carga mineral para unirse a las funciones silosánicas que aún están libres.

45

Luego, se agrega 0,5% de catalizador de polimerización Luperox MEKP (peróxido de metil etil cetona) al 1,5% y 0,15% de ácido esteárico como agente de liberación y la solución se agita a 1800 rpm durante 15 minutos. El material se moldea en los moldes y la polimerización se lleva a cabo a temperatura constante con agua a 65 °C durante 1 hora; sucesivamente, el post-curado se realiza a 90 °C durante 8 horas con polimerización de acuerdo con la tabla 1.

50

EJEMPLO 3: (Poliéster y solución MMA +0.3% TiO₂ + ATH) (Invención)

Los siguientes componentes se mezclan en un recipiente de polietileno de alta densidad de 1000 cc utilizando un agitador de hélice (900-1800 rpm):

55

- 370,00 gramos de poliéster POLYLITE 32166-16 REICHHOLD;
- 60 gramos de metacrilato de metilo de alta pureza.
- 6 gramos de silano DYNASYLAN MEMO 3 (trimetoxisilil) propil metacrilato.
- 3 gramos de TiO₂ P-25 producido por DEGUSSA.

60

El tiempo mínimo de mezcla es de 2,5 horas y luego se agregan los siguientes componentes:

65

- 549,92 gramos de carga mineral de ATH (trihidrato de alúmina) con un tamaño inferior a 50 micrones.
- 2,25; 1,5; 6 gramos de agentes de reticulación, respectivamente de EGDM - TEGDM - TMPTM.
- 1,20 gramos de estearato de zinc.

Cantidades variables de ácido metacrílico y mezclas de isopropilamina de aproximadamente 0,06 y 0,07 gramos respectivamente se utilizan como catalizadores de silanización.

5 Luego, se agregan la carga mineral y el estearato de zinc y la dispersión se agita o se enrolla durante al menos 6 horas, que es el tiempo que necesita la carga mineral para unirse a las funciones silosánicas que aún están libres.

10 Luego, se agrega 0,5% de catalizador de polimerización Luperox MEKP (peróxido de metil etil cetona) al 1,5% y 0,15% de ácido esteárico como agente de liberación y la solución se agita a 1800 rpm durante 15 minutos. Luego, el material se moldea en los moldes y la polimerización se lleva a cabo a temperatura constante con agua a 65 °C durante 1 hora; sucesivamente, el post-curado se realiza a 90 °C durante 8 horas con polimerización de acuerdo con la tabla 1.

15 Como se puede ver, en todas las muestras de los ejemplos 1, 2 y 3, se añadió el doble de silano en porcentaje que TiO_2 . La dispersión del TiO_2 y la disgregación del catalizador están garantizadas tanto por el tamaño nanométrico del TiO_2 P-25 (el diámetro promedio es de aproximadamente 21 nm) y por la presencia del grupo silosánico excedente con respecto al TiO_2 .

20 Fue posible obtener un material polimérico con superficie autolimpiante por medio de la dispersión masiva del TiO_2 en presencia de la función silosánica del metacrilato de 3 (trimetoxisilil) propilo. El grupo silosánico permite anclar el TiO_2 a la estructura del material polimérico, y al mismo tiempo actúa como agente disgregante.

25 **EJEMPLO 4.** (PMMA/MMA (Jarabe) + 0,3% TiO_2 + cuarzo) (composición descrita en el documento WO2013/017651) con catálisis química.

30 La misma formulación del ejemplo 1 se polimeriza químicamente con una serie de catalizadores adecuados que inician la reacción a temperatura ambiente. Éstos son:

- TBPM peroximaleato de terbutilo producido por Pergan PEROXAN PM-25 en porcentaje de 0,5% a 2,0% concretamente 1%.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en porcentaje de 0,5% -1,0% concretamente 0,6%.
- 35 - THIOCURE® PETMP Pentaeritritol tetra (3-mercaptopropionato) producido por BRUNO BOCK en porcentaje del 0,1% al 1,0% concretamente del 0,2%.

40 **EJEMPLO 5:** (Poliéster y solución MMA +0,3% TiO_2 + ATH) (invención) con catálisis química.

La misma formulación del ejemplo 3 se polimeriza químicamente con una serie de catalizadores adecuados que inician la reacción a temperatura ambiente. Los catalizadores pueden ser:

- 45 - TBPM peroximaleato de terbutilo producido por Pergan PEROXAN PM-25 en un porcentaje de 0,5% a 2,0% concretamente 1%.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en porcentaje de 0,5 a 1,0%, concretamente 0,6%.
- 50 - THIOCURE® PETMP Pentaeritritol tetra (3-mercaptopropionato) producido por BRUNO BOCK en porcentaje del 0,1% al 1,0% concretamente del 0,2%.

PRUEBAS COMPARATIVAS EN MUESTRAS POLIMERIZADAS COMPUESTAS

55 1. Actividad fotocatalítica del TiO_2

60 La actividad fotocatalítica se verificó evaluando la decoloración de los siguientes agentes colorantes orgánicos, como la eosina y el azul de metileno, que simulan los agentes colorantes naturales que se usan principalmente en la cocina, como el vino, el vinagre, las fresas y otros agentes de tinción, que se colocan sobre la superficie compuesta.

- a) Autolimpieza de superficies manchadas con eosina.
- 65 b) Autolimpieza de superficies teñidas con azul de metileno.

La autolimpieza de las superficies teñidas con eosina y azul de metileno permite evaluar la capacidad de degradación del TiO_2 contra algunos agentes colorantes, como la eosina y el azul de metileno.

La actividad fotocatalítica del compuesto de los ejemplos 1 y 4, 2 y 3 y 5 (0,3% de TiO_2 fotocatalítico y cargas minerales) fue verificada. La actividad fotocatalítica se verificó sumergiendo el compuesto de los ejemplos 1 y 4, 2 y 3 y 5 (0,3% de TiO_2 fotocatalítico) en una solución de 0,0025 M de azul de metileno y eosina y midiendo el tiempo necesario para degradar dichos agentes colorantes. La degradación se realizó con una lámpara de xenón (SolarBox 1500 y 25 mW/cm^2 , $\lambda=280\text{-}400\text{ nm}$, filtro exterior) y la coloración se controló con medidas colorimétricas (Color I7 X-Rite). Las mediciones se realizaron después de 60, 90, 150, 210 y 270 minutos de exposición y la variación colorimétrica se expresó en función de ΔE .

Tabla 2

		ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
	DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO	tiempo 0 min	tiempo 50 min	tiempo 100 min	tiempo 150 min	tiempo 200 min	tiempo 250 min
Ejemplo 1 y 4	Jarabe compuesto + 0,3% TiO_2 + CUARZO	0	10	12	13	14	15
Ejemplo 2	Compuesto de poliéster + 0,3% TiO_2 + ATH	0	11	13	14	15	16
Ejemplo 3 y 5	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO_2 + ATH	0	12	13	15	16	17

La tabla 2 y la figura 2 muestran la degradación del azul de metileno de una muestra compuesta del ejemplo 1 y 4, de una muestra del ejemplo 2 y de una muestra del ejemplo 3 y 5 (0,3% de TiO_2 fotocatalítico y cargas minerales).

Tabla 3

		ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
	DEGRADACIÓN CON EOSINE	tiempo 0 min	tiempo 50 min	tiempo 100 min	tiempo 150 min	tiempo 200 min	tiempo 250 min
Ejemplo 1 y 4	Jarabe compuesto + 0,3% TiO_2 + CUARZO	0	15	20	22	25	28
Ejemplo 2	Compuesto de poliéster + 0,3% TiO_2 + ATH	0	13	15	20	22	25
Ejemplo 3 y 5	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO_2 + ATH	0	11	16	20	21	24

La tabla 3 y la figura 3 muestran la degradación de eosina de una muestra del ejemplo 1 y 4, de una muestra del ejemplo 2 y de una muestra del ejemplo 3 y 5 (0,3% de TiO_2 fotocatalítica y cargas minerales).

Según los resultados de la prueba, los agentes colorantes se degradan por TiO_2 ; este es un resultado muy importante porque permite definir la superficie del material de los ejemplos 1 y 4, 2 y 3 y 5 como autolimpiante. Además, confirma que el TiO_2 se había adherido a la estructura de la resina de poliéster de los ejemplos 2 y 3 y 5, según la invención, porque el TiO_2 emerge a la superficie como en el ejemplo 1 en jarabe metacrílico, de acuerdo con la técnica anterior.

En todas las pruebas los materiales que contenían TiO_2 mostraron una alta dispersión y homogeneidad de TiO_2 , sin fenómenos de decantación, como muestran las coordenadas cromáticas, es decir, la variación de color de la dispersión para evaluar la homogeneidad de la dispersión en las pruebas de la tabla 4 mostrada a continuación.

Tabla 4

		ΔE
EJEMPLO 1 WO2013/017651	Jarabe compuesto + 0,3% TiO_2 + CUARZO	0,50
Ejemplo 2 Invención	Compuesto de poliéster + 0.3% TiO_2 + ATH	0,60
Ejemplo 3 Invención	Compuesto de poliéster-MMA + 0.3% TiO_2 + ATH	0,40
Ejemplo 4 WO2013/017651	Jarabe compuesto + 0,3% TiO_2 + CUARZO catálisis química	0,50
Ejemplo 5 Invención	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO_2 + ATH catálisis química	0,40

5

2. Variación de viscosidad con adición de silano

10 Se midió la viscosidad de las muestras de los ejemplos 1, 2 y 3 con silano y TiO_2 en una proporción de 1:2, en tiempo 0, a 60 minutos y a 120 minutos para evaluar el enlace químico del silano con la resina de poliéster.

15 Una variación evidente de la viscosidad de la resina se encuentra después de agregar silano a una resina de poliéster o a una resina de poliéster y MMA con la adición de TiO_2 . Tal variación confirma la presencia de fenómenos de interacción directa entre el TiO_2 y el silano. El tiempo que tarda el TiO_2 en silanizarse se puede medir a través del valor de viscosidad de las dispersiones con una cantidad diferente de silano, de acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5 y en la figura 4 mostradas a continuación.

20

Tabla 5

		Cps	Cps	Cps
	VISCOSIDAD	Tiempo de viscosidad 0	Tiempo de viscosidad 60 min.	Tiempo de viscosidad 120 min.
EJEMPLO 1	Dispersión de jarabe + 0,3% TiO_2 + CUARZO	8,000	7,100	6,400
Ejemplo 2	Dispersión de poliéster + 0,3% TiO_2 + ATH	4,000	3,500	3,300
Ejemplo 3	Dispersión de poliéster MMA + 0,3% TiO_2 + ATH	9,000	7,800	6,800

25 Los valores de viscosidad se midieron a una temperatura de aproximadamente 20 °C. Como se muestra en la tabla 5 y la figura 4, todos los ejemplos muestran una clara variación de la viscosidad cuando se agrega silano, lo que es un signo evidente de que se ha establecido un enlace químico. Los datos muestran que la mayor reducción de la viscosidad es más evidente después de los primeros 60 minutos, lo que es una clara señal de que el enlace químico se establece dentro de ese período de tiempo.

30

3. Reticulación visible en la superficie del producto acabado.

35 En esta prueba, los productos terminados son fregaderos obtenidos de las dispersiones de los ejemplos 1, 2 y 3. La reticulación es visible a simple vista en los tres productos terminados porque las superficies del fregadero muestran una superficie muy reticulada y muy mate con una superficie de alto atractivo estético. Dicha superficie es muy diferente de las superficies que no contienen dióxido de titanio unido con silano, que, por el contrario, están muy pulidas, con una opacidad no homogénea y una mala reticulación.

4. Dureza y termoformabilidad.

- 5 Las pruebas de dureza y termoformabilidad se llevaron a cabo en las muestras de los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5, como se muestra respectivamente en las tablas 6 y 7 mostradas a continuación. La dureza se midió en HRM.

10

Tabla 6

	DUREZA	HRM
EJEMPLO 1	Jarabe compuesto + 0,3% TiO ₂ + CUARZO	105,00
Ejemplo 2	Compuesto de poliéster + 0,3% TiO ₂ + ATH	90,00
Ejemplo 3	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO ₂ +	92,00
Ejemplo 4	Jarabe compuesto + 0,3% TiO ₂ + CUARZO catálisis química	104,00
Ejemplo 5	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO ₂ + ATH catálisis química	93,00

15

Ejemplo 5: Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO₂ + ATH catálisis química 93,00

20

Como se muestra en la tabla 6, las muestras de los ejemplos 2 y 3 y 5 de acuerdo con la invención tienen características de baja dureza en comparación con la muestra del ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior. Por esta razón, las muestras 2 y 3 y 5 son fáciles de trabajar, mientras que las muestras 1 y 4 son difíciles de trabajar.

25

Tabla 7

	Termoformabilidad	Grado de flexión
Ejemplo 1 y 4	Jarabe compuesto + 0,3% TiO ₂ + CUARZO	0°
Ejemplo 2	Compuesto de poliéster + 0,3% TiO ₂ + ATH	25°
Ejemplo 3 y 5	Compuesto de poliéster-MMA + 0,3% TiO ₂ + ATH	24°

30

Como se muestra en la tabla 7, las muestras de los ejemplos 2 y 3 y 5 según la invención tienen un grado de flexión superior a 20°, mientras que la muestra de los ejemplos 1 a 4 no tiene un grado de flexión. El grado de flexión es el ángulo que se puede formar a partir de una superficie plana que se considera un ángulo de 0°.

35

Por lo tanto, las muestras 2 y 3 y 5 son termoformables, mientras que las muestras 1 y 4 no son termoformables.

Se pueden realizar numerosas variaciones y modificaciones a las presentes realizaciones de la invención, que están al alcance de un experto en la materia, que, en cualquier caso se encuentran dentro del alcance de la invención tal como se describe en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto autolimpiante que comprende la siguiente composición:
 - 50 a 85% en peso de cargas minerales;
 - 10 a 30% de polímero;
 - dióxido de titanio fotocatalítico (TiO_2) dispersado en el polímero de reticulación en un porcentaje en peso de 0,05% - 5% con respecto al peso del polímero de reticulación;
 - agente de compatibilización para anclaje entre el TiO_2 fotocatalítico y el polímero, en donde el agente de compatibilización de anclaje del TiO_2 es silano; y
 - monómeros reticulados para obtener la reticulación del polímero caracterizado por que dichas cargas minerales comprenden trihidrato de alúmina (ATH) y el polímero de reticulación comprende resina de poliéster.
2. Material compuesto autolimpiante según la reivindicación 1, caracterizado por que el trihidrato de alúmina (ATH) tiene un tamaño de grano de 10 a 50 micrones.
3. Material compuesto autolimpiante según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que se añade metacrilato de metilo (MMA) a la resina de poliéster en un porcentaje en peso inferior al 15% del peso de la resina de poliéster y la mezcla de metacrilato de metilo (MMA).
4. Material compuesto autolimpiante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el silano es metacrilato de metil 3- (trimetoxisilil) propilo y el silano está en doble cantidad con respecto al TiO_2 fotocatalítico.
5. Material compuesto autolimpiante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición también comprende catalizadores de silanización, tales como isopropilamina (IPA) y/o ácido metacrílico (AMA).
6. Material compuesto autolimpiante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el dióxido de titanio fotocatalítico está en forma de anatasa y en polvo con un tamaño de grano inferior a 300 nm.
7. Material compuesto autolimpiante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los monómeros de reticulación comprenden dimetacrilato de etilenglicol (EGDM), metacrilato de tetraetilenglicol (TEGDM) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).
8. Material compuesto autolimpiante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que también comprende partículas finas de la familia del silicato, como las microesferas de cuarzo y/o de vidrio hueco o sólido, con un tamaño de grano inferior a 0,1 mm, en un porcentaje en peso comprendido entre el 2% y el 15% con respecto al peso de la composición total.
9. Procedimiento de producción de un material compuesto autolimpiante, que comprende las siguientes etapas:
 - preparar una resina de poliéster en una cantidad correspondiente al 10% - 30% del peso del producto final;
 - dispersar silano en la resina de poliéster;
 - agitar la mezcla de resina de poliéster y silano;
 - dispersar el dióxido de titanio fotocatalítico (TiO_2) en la mezcla de resina de poliéster y de silano, en un porcentaje en peso del 0,05% al 5% con respecto al peso de la resina de poliéster,
 - agitar la mezcla de resina de poliéster, silano y dióxido de titanio (TiO_2);
 - añadir los siguientes componentes a la mezcla: 50% - 85% en peso de cargas minerales a base de trihidrato de alúmina (ATH) y monómeros de reticulación para obtener la reticulación de la resina de poliéster;
 - agitar la mezcla final;

- polimerizar la mezcla en un molde.

5 10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado por que el silano se añade en una cantidad doble con respecto al TiO_2 fotocatalítico.

10 11. Procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 10 caracterizado por que en las etapas de agitación de mezcla de resina de poliéster y silano y de la mezcla de resina de poliéster, silano y dióxido de titanio (TiO_2) se realizan con un agitador de hélice a una velocidad comprendida entre 900 rpm y 1800 rpm respectivamente, durante un tiempo de 30 minutos y 2,5 horas antes de agregar los otros componentes.

15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado por que la etapa de polimerización en el molde se realiza a una temperatura inicial de 50 °C que aumenta gradualmente hasta 100 °C durante un tiempo de 8 horas.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado por que la etapa de polimerización se realiza químicamente, a temperatura ambiente, por medio de uno o más de los siguientes catalizadores:

20 TBPM (peroximaleato de terbutilo), en porcentaje de 0,5% a 2,0%,

Ca(OH)_2 (hidróxido de calcio) en porcentaje de 0,5% a 1,0%,

PETMP Pentaeritritol Tetra (3-mercaptopropionato) en porcentaje de 0,1% a 1,0%.

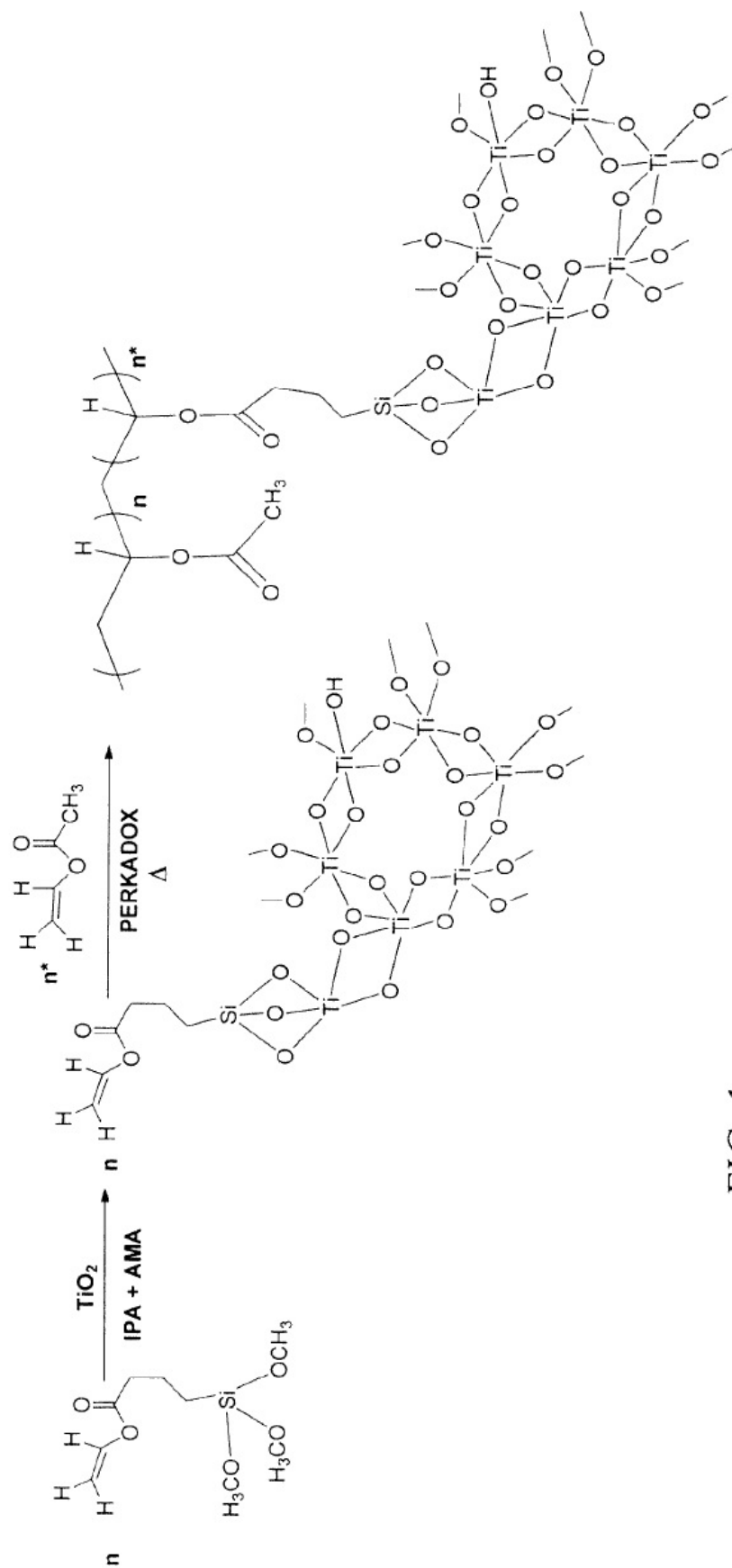


FIG. 1

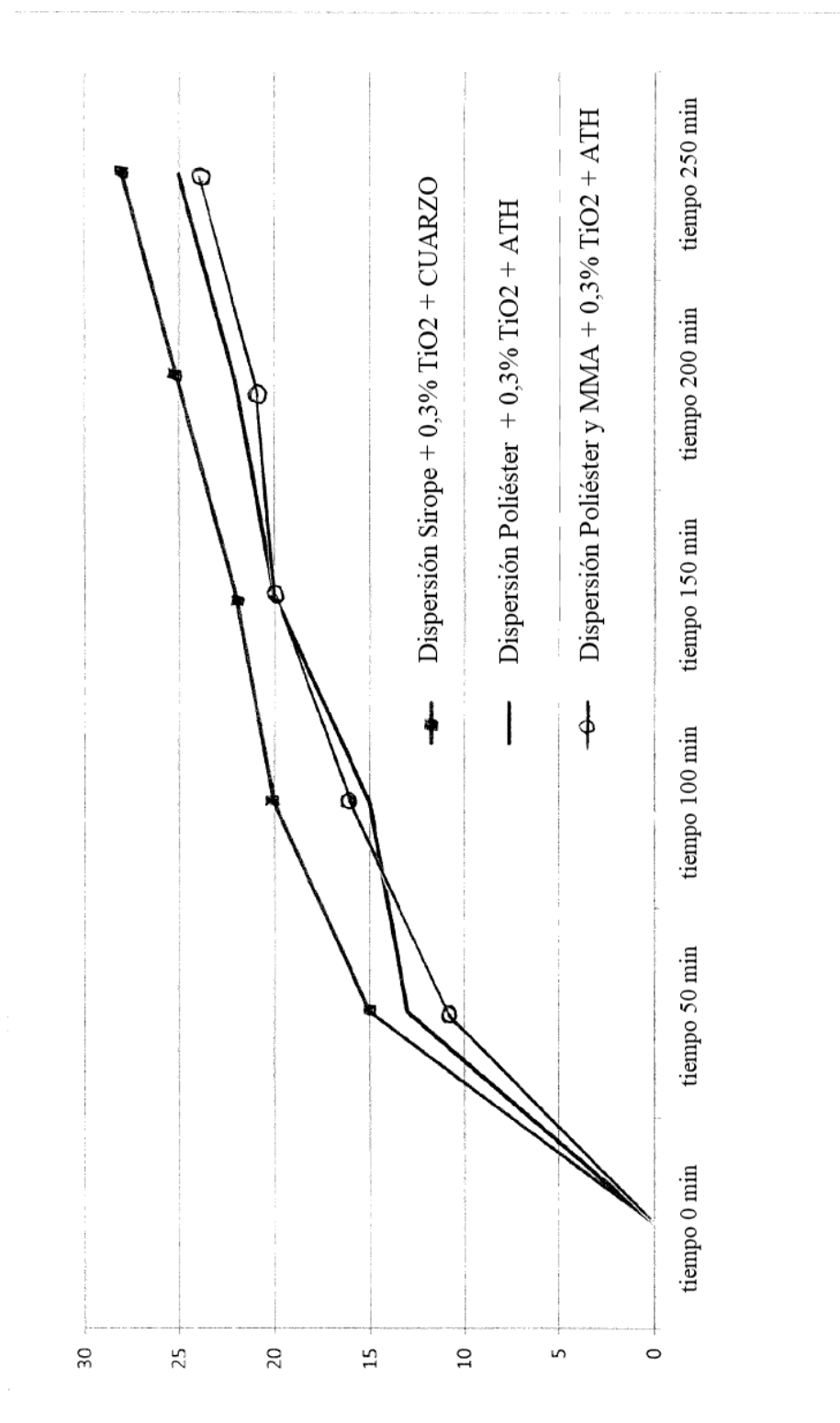


FIG. 2

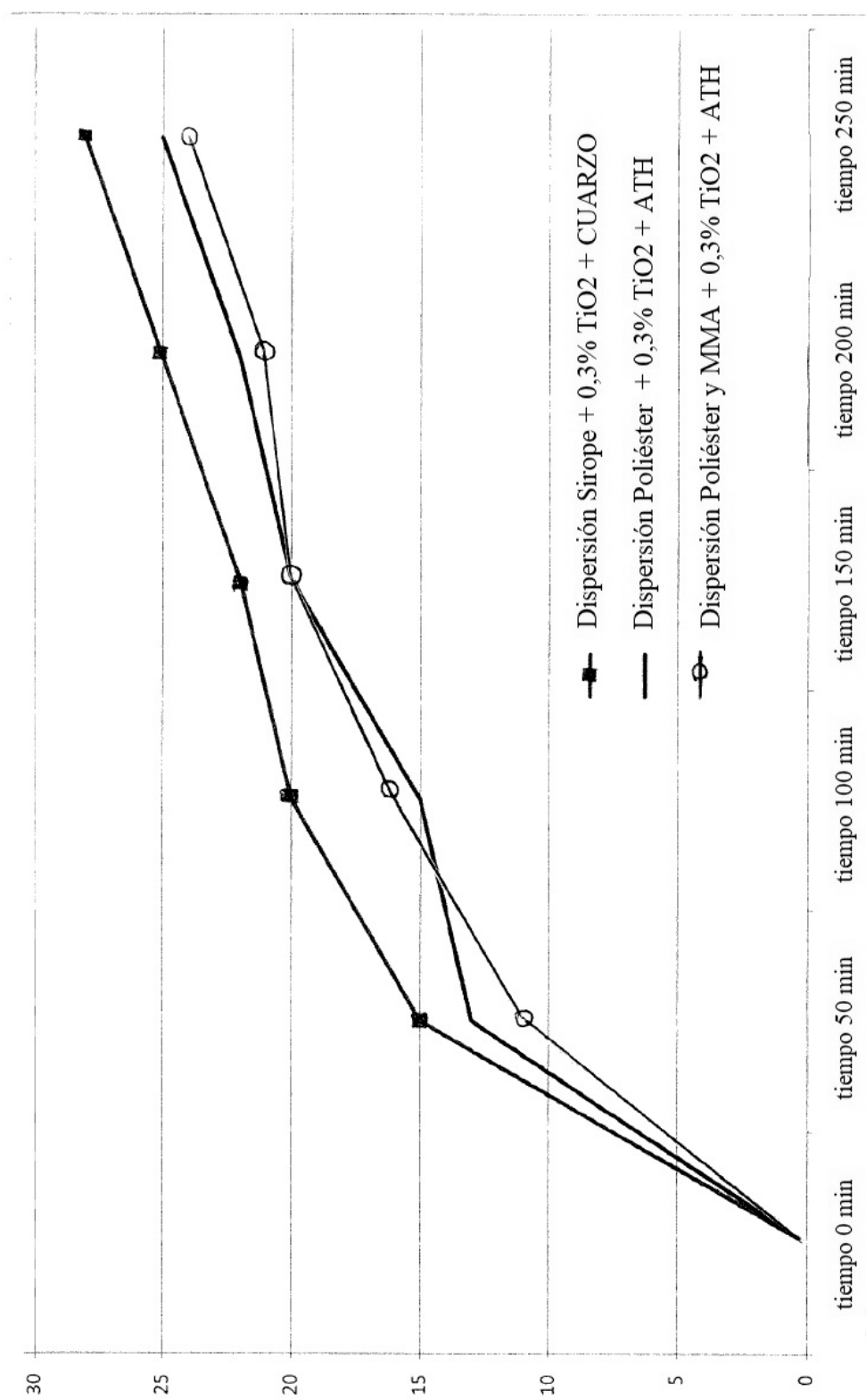


FIG. 3

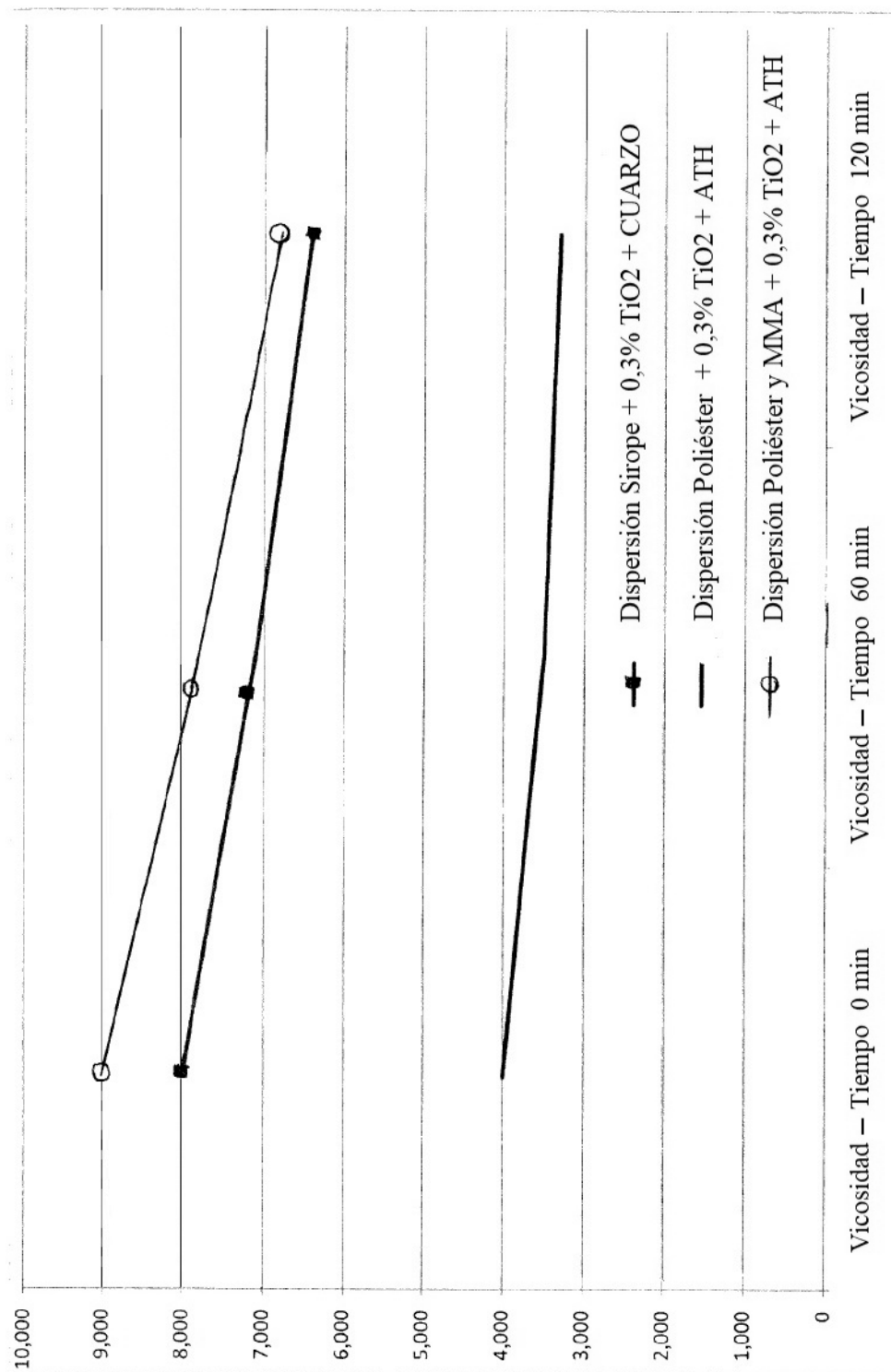


FIG. 4