



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 319 715**

⑫ Número de solicitud: 200702976

⑤① Int. Cl.:
C01B 33/16 (2006.01)
C04B 41/49 (2006.01)
E04G 23/02 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫② Fecha de presentación: **08.11.2007**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2009**

Fecha de la concesión: **09.02.2010**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **26.02.2010**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
26.02.2010

⑦③ Titular/es: **Universidad de Cádiz**
OTRI-Universidad de Cádiz - c/ Ancha, 16
11001 Cádiz, ES

⑦② Inventor/es: **Mosquera Díaz, María Jesús y**
Santos Martínez, Desireé de los

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento para hidrofugar y consolidar rocas y otros materiales de construcción.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento para hidrofugar y consolidar rocas y otros materiales de construcción.

Se trata de un tratamiento capaz de hidrofugar y consolidar de forma simultánea el sustrato pétreo tratado.

Este procedimiento penetra profunda y eficazmente en los poros de la roca alterada, incrementando su cohesión y al mismo tiempo, impide que el agua en estado líquido, principal vehículo de sales y agentes contaminantes, penetre en la estructura porosa de la roca.

Su principal aplicación es la conservación de edificios monumentales y otras piezas de valor histórico-artístico.

ES 2 319 715 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para hidrofugar y consolidar rocas y otros materiales de construcción.

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de conservación y restauración para rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa. En concreto, se trata de un tratamiento capaz de hidrofugar y consolidar de forma simultánea el sustrato pétreo tratado. Su principal aplicación es la conservación de edificios monumentales y otras piezas de valor histórico-artístico. En general, puede ser utilizado como tratamiento protector en materiales de construcción utilizados en obras actuales.

Estado de la técnica anterior a la fecha de presentación

Las intervenciones de restauración de los monumentos y obras artísticas se remontan a la misma época de su construcción, aunque su filosofía era radicalmente opuesta a la que existe actualmente. En la antigüedad, las intervenciones sobre obras de arte se entendían como una simple sustitución de las piezas deterioradas, mientras que el concepto moderno de conservación implica la preservación a toda costa de la obra artística original.

En el año 1972, se redacta la Carta del Restauo en la que se sientan las bases de la restauración actual, ampliándose el concepto de obra a restaurar al entorno ambiental en la que la obra ha sido, históricamente, legada. Este concepto conduce a una división de las obras de intervención en dos tipos:

- Restauración, que consiste en una intervención directa sobre el material alterado. Como ejemplos, se pueden citar la limpieza del edificio o la consolidación de los materiales erosionados.
- Conservación, se trata de actuar sobre el entorno de la obra artística eliminando o reduciendo los factores responsables de la alteración. La conservación se realiza sobre materiales sanos, o bien sobre materiales que han sido sometidos previamente a restauración. El control de parámetros como humedad relativa o temperatura del entorno (sólo se puede llevar a cabo en obras artísticas localizadas en el interior de museos o edificios), y la hidrofugación, son los procedimientos más habituales.

La hidrofugación impide la penetración de agua líquida - que actúa como vehículo de la mayor parte de agentes que provocan el deterioro- en el sistema poroso de la roca tratada. La presencia de agua en la piedra origina los siguientes procesos de deterioro:

- Grietas producidas por las raíces de colonias de hongos y líquenes.
- Roturas causadas por el incremento de volumen que origina la formación de hielo.
- Corrosión química por los ácidos de azufre SO_2 y SO_3 disueltos en el agua de lluvia o por sales de origen marino, originándose un peligroso tipo de alteración conocido como eflorescencia.

Por esta razón, desde la antigüedad, se han aplicado diferentes materiales de naturaleza hidrófoba sobre la roca, como: ceras, aceites. Otras técnicas que fueron utilizadas habitualmente con esta finalidad, han sido el recubrimiento de las fachadas de los edificios con cal, o con pinturas compuestas de resinas orgánicas. Sin embargo, todos los procedimientos comentados están hoy en día totalmente desaconsejados porque impermeabilizan las superficies tratadas, es decir, evitan la absorción del agua líquida y también del agua vapor a través del sistema poroso de los materiales tratados. No se puede reducir, ni mucho menos eliminar completamente, el transporte de vapor de agua porque evitaría la eliminación de agua interna que ha ascendido al edificio a través de otras vías, como por ascenso capilar desde el subsuelo.

En la actualidad, se utilizan diferentes productos sintéticos, conocidos como hidrofugantes, que evitan la absorción de agua líquida a través de los poros de la roca, mientras la permeabilidad al vapor no se modifica. En la Figura 1, se explica el comportamiento frente al agua de una pared sin tratar y tratada con un hidrofugante y un impermeabilizante. La impermeabilización sella los poros de la piedra al paso de agua en estado líquido y vapor, mientras la hidrofugación forma una capa hidrorrepelente en la superficie que deja los poros abiertos al paso de vapor.

La ecuación de Young (ecuación 1) permite racionalizar el proceso de humectación y por tanto, explicar el mecanismo de actuación de un hidrofugante.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}} \quad \text{ecuación 1}$$

donde θ es el ángulo de contacto sólido-agua, γ_{SV} es la tensión superficial sólido-aire, γ_{SL} es la tensión superficial sólido-agua y γ_{LV} es la tensión superficial líquido-aire.

Se produce la humectación cuando el agua se extiende sobre el sólido, formándose un ángulo de contacto inferior a 90° (Figura 2), situación propiciada -de acuerdo con la ecuación de Young- si la tensión superficial sólido-aire es mayor que la tensión superficial sólido-agua, es decir, la energía libre superficial de la superficie del sólido es superior que la que posee cuando dicha superficie está recubierta por el agua, de ahí la estabilidad de esta situación, que favorece por tanto, el mojado. Por el contrario, si el ángulo de contacto es superior a 90° (Figura 2), no se produce humectación. En este caso, la tensión superficial sólido-aire es menor que la tensión superficial de la interfase sólido-agua, o sea, la superficie del sólido en contacto con el aire es más estable que la superficie sólido-agua. Por tanto, el líquido tiende a establecer la menor interfase de contacto con el sólido posible.

Las rocas son materiales hidrófilos en los que la tensión superficial sólido-aire es superior a la tensión superficial sólido-agua. Por tanto, el agua tiende de forma espontánea a extenderse sobre la superficie formando un ángulo de contacto inferior a 90°. Si se aplica un hidrofugante sobre la superficie de la roca, se produce un aumento en la intensidad de fuerzas atractivas en la interfase, incrementando el valor de la tensión superficial sólido-agua. Cuando ésta supera la tensión superficial sólido-aire, el ángulo de contacto, según la ecuación de Young, se hace mayor que 90°, convirtiéndose en una superficie hidrófoba. Para incrementar la tensión superficial en la interfase, los hidrofugantes deben poseer una parte polar que interacciona con la roca y una parte apolar (habitualmente un componente orgánico) que se proyecta hacia el exterior.

En el libro de Price (Stone Conservation. An Overview of Current Research. Editado por The J. Paul Getty. 1996) aparece una amplia revisión sobre los tres grupos de hidrofugantes más populares. A continuación, se comentan brevemente, las características de los citados grupos:

1. ALQUILALCOXISILANOS: están constituidos por un monómero de silicio que polimeriza espontáneamente en el interior de los poros de la roca. En concreto, son derivados del silano en los que algún hidrógeno es sustituido por un radical alquilo, mientras el resto de hidrógenos son reemplazados por radicales alcoxi. Se obtiene un producto con propiedades hidrofugantes y consolidantes porque además de los enlaces Si-O-Si que se establece entre la roca y el producto (responsables del efecto consolidante), existen enlaces Si-C de carácter apolar, responsables del efecto hidrofugante. A este grupo pertenecen los productos Rhodorsil X54-802 (comercializado por Rhône-Poulenc), Brethane (Colebrane Lmt.), Wacker H (Wacker) y T40140 (Dow Corning).
2. POLISILOXANOS: Son resinas silicónicas en las que su componente activo es un polisiloxano. A diferencia del grupo anterior, estos productos se aplican polimerizados. Rhodorsil water repellent 106 PEX, fabricado por Rhodia y Tegosivin HL100 (fabricado por Goldschmidt-Degussa) pertenecen a este grupo. Además, existen otros productos que contienen siloxano y otro componente. Por ejemplo, Silres BS290 fabricado por Wacker es una mezcla de silano y siloxano; TWR 359 y Baysilane impregnating agent LF, comercializados por GE Bayer Silicone, están compuestos por siloxano funcionalizado con un grupo amino y un copolímero siloxano-resina acrílica, respectivamente.
3. FLUOROPOLÍMEROS: La incorporación de fluor al compuesto evita su fotooxidación. Algunos de estos productos contienen politetrafluoroeteno (PTFE) como principio activo (Piacenti *et al.* In Conservation of Stone and other Materials. Thiel Ed., E & FN Spon, London, 1994, pp 733-739) y en otros casos, se trata fluoracrilatos (Aglietto *et al.* In ICOM Committee for Conservation: 10th Triennial Meeting, Washington D.C., 1993, pp 553-558 y Fassina *et al.* In The Conservation in Monuments in the Mediterranean Basin. Fassina, Ott y Zezza Eds., Venice, 1994, pp. 911-923). Otros hidrofugantes que contienen fluor son los poliuretanos fluorados (Guidetti *et al.* In 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Delgado Ed. Lisboa, 1992, pp 1279-1288. Algunos hidrofugantes de este grupo son Zonyl 210 y Zonyl 321, ambos son copolímeros acrílicos fluorados, comercializados por DuPont.

La mayor parte de intervenciones que se desarrollan en la actualidad sobre monumentos y edificios del Patrimonio artístico suelen combinar un proceso de restauración de la piedra alterada, siendo habitualmente el proceso de consolidación, con un posterior tratamiento de conservación de la roca mediante la aplicación de un hidrofugante. Los consolidantes utilizados en estas intervenciones contienen como un principio activo un alcóxido de silicio, habitualmente TEOS. El principal inconveniente de estos productos se asocia a la formación de una densa red polimérica de sílice de naturaleza microporosa en el interior de la piedra alterada. El reducido tamaño de los poros del gel provoca una elevada presión capilar en la red, durante la fase de evaporación del disolvente, que produce fracturas, provocando, en muchas ocasiones, la ruptura completa del consolidante en el interior de los poros de la piedra. Varios estudios realizados sobre los productos comerciales avalan esta idea (Scherer, G. W.; Wheeler, G.E. Proceedings of the. 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean; Moropoulou, Zezza, Kollias and Papachristodoulou Eds.: Rhodes, Greece, 1997; Mosquera, M.J., Pozo, J., Esquivias, L., Rivas, T., Silva, B. J. Non-Cryst. Solids 2002, 311, 185-194).

Recientemente, nuestro equipo investigador ha diseñado un nuevo consolidante -objeto de una patente reciente (Nº solicitud P200501887/2) que evita la fractura del gel durante la etapa de secado. Para ello, se utiliza un tensioactivo n-octilamina, que actúa como plantilla de los poros del gel. De esta forma, se consigue obtener un gel mesoporoso y diámetro de poro uniforme. Considerando que la presión capilar que soporta el gel durante su secado, responsable de

su fractura, es inversamente proporcional al radio de poro, es lógico que en el nuevo material con un tamaño de poro mayor que los geles típicos de TEOS, se elimine el riesgo de fractura.

Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrofugar y consolidar, mediante aplicación de un único producto, rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa. El proceso de hidrofugación-consolidación se desarrolla, *in situ*, en el propio monumento, edificio, estatua, o cualquier otro objeto deteriorado.

El procedimiento consiste en la aplicación sobre el sustrato poroso de un sol capaz de polimerizar espontáneamente en sus poros, formando un gel híbrido orgánico-inorgánico de naturaleza mesoporosa y diámetro de poro uniforme.

El sol de partida contiene un alcoxisilano, un organosiloxano (contenido respecto al alcoxisilano inferior al 50% v/v, y, preferiblemente, inferior al 20% v/v), un tensioactivo no iónico, etanol y agua.

La novedad que presenta esta síntesis respecto a las de hidrofugantes comerciales que contienen siloxano como principio activo, se basa en que el componente principal del producto objeto de la presente invención es el alcoxisilano, un monómero con baja viscosidad, capaz de penetrar en la piedra de forma profunda y homogénea, rellenando poros de la roca y actuando por tanto como un eficaz consolidante. Además, este producto contiene una pequeña proporción de un organosiloxano, que interacciona con TEOS durante su polimerización en los poros de la roca tratada, formándose un polímero en el que se integran ambas estructuras y que dota al material de capacidad hidrofugante. En el caso de los hidrofugantes comerciales que contienen siloxano, el producto se aplica ya polimerizado por lo que su penetración en el sustrato es escasa y tan sólo forma una película hidrofugante sobre la superficie pétreo.

Por otra parte, el producto de esta patente, también contiene un tensioactivo que actúa como plantilla de los poros del gel, originando un material mesoporoso y con poros uniformes, que no se fractura durante su etapa de secado. Recientemente, Noble *et al.* (J. sol-gel & Tech., 2000, 19, 807-810) prepararon un tamiz molecular de naturaleza híbrida orgánico-inorgánico, al mezclar TEOS, PDMS y un tensioactivo iónico. El procedimiento de síntesis era completamente diferente al descrito en la presente invención. El tensioactivo se añadía en una cantidad que superaba su concentración crítica micelar. Una vez ocurrida la polimerización, las micelas se eliminaban mediante calcinación del producto. De esta forma, se obtenía un material con poros uniformes y naturaleza ordenada. En lo que se refiere al procedimiento objeto de esta invención, la concentración de tensioactivo es inferior a su concentración micelar crítica. Por esta razón, no se forman micelas, la estructura por tanto, no es ordenada, pero permite su eliminación a temperatura ambiente, sin necesidad de someter el producto a proceso de calcinación. Como es obvio, las modificaciones desarrolladas en el proceso de síntesis son claves para su aplicación como hidrofugante/consolidante.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Comportamiento de una superficie pétreo -sin tratar (A), tratada con un hidrofugante (B) y con un agente impermeabilizante (C)- cuando se pone en contacto con agua en estado líquido y vapor.

Figura 2.- Ecuación de Young que describe mecanismo de humectación y esquemas representando interacción agua-sólido hidrófilo (izquierda) y agua-sólido hidrófugo (derecha).

Figura 3.- Imagen superior: Geles húmedos fotografiados inmediatamente después de su gelificación. El molde utilizado aparece en la parte derecha de la fotografía. Imagen inferior: xerogeles obtenidos después del secado en condiciones de laboratorio (a) obtenido a partir del consolidante comercial Tegovakon V100. (b) a partir de TEOS y octilamina (Patente N° P200501887/2). (c) ejemplo 1 de la presente patente.

Figura 4.- Isotermas de adsorción de nitrógeno, correspondientes al Tegovakon V100 y los geles sintetizados en nuestro laboratorio. S-TEOS corresponde al producto preparado según la Patente N° P200501887/2 y S-TEOS-PDMS al gel preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de la presente invención.

Figura 5.- FTIR espectros de los gel preparados en nuestro laboratorio. S-TEOS se preparó según Patente N° P200501887/2 y S-TEOS-PDMS de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 1 de la presente invención. El tiempo al que se realizó el ensayo fue 6 meses para t1, 8 meses para t2. En el caso del material híbrido el tiempo fue de 2 meses.

Modo de realización de la invención

El procedimiento, objeto de la presente invención, incluye las siguientes etapas: En primer lugar, se mezcla un alcoxisilano, o un polixilosano de bajo peso molecular, con un disolvente orgánico, preferentemente etanol, en el que se solubiliza el alcoxisilano, o en su caso el polixilosano, y el agua que será añadida inmediatamente antes de la aplicación del producto. A continuación, se añade, lentamente y mediante agitación, un organosiloxano y un tensioactivo no iónico. El sol preparado de esta forma permanece estable en un bote cerrado durante un periodo de tiempo superior a 6 meses, pudiéndose aplicar sin añadir agua a la mezcla en ambientes con humedades relativas del entorno superiores al 60%. No obstante, para garantizar la efectividad del producto para un amplio rango de humedades relativas, es

aconsejable añadir agua al sol durante el proceso de síntesis, si la aplicación sobre la roca es inmediata. En caso contrario, se debe añadir el agua al sol en el momento de su aplicación sobre el sustrato.

El alcóxilisilano y el tensioactivo utilizados en la síntesis pueden ser TEOS y una amina primaria (n-octilamina), respectivamente. En el caso del organosiloxano, se puede utilizar un polidimetilsiloxano. La concentración del tensioactivo en el sol debe ser lo suficientemente reducida para evitar la gelificación espontánea del producto, ya que éste debe penetrar en los poros de la roca antes de ocurrir su gelificación; si el alcóxilisilano empleado es TEOS y el tensioactivo n-octilamina, la relación molar TEOS/octilamina debe ser inferior a 1:0,01. La relación molar alcóxilisilano/etanol debe ser igual o superior a la relación necesaria para formar un gel de sílice, 1:3,8 en el caso del TEOS. La concentración de organosiloxano en la mezcla debe ser lo suficientemente reducida para evitar incrementos de viscosidad en el sol, que impidan su penetración en la roca (alrededor de 2-3 mPa·s es la viscosidad típica de un consolidante comercial). Por esta razón, si el alcóxilisilano es TEOS y el polidimetilsiloxano presenta un grado de polimerización de 12, la relación molar TEOS/PDMS no debe exceder la proporción 1:0,08. En lo que concierne al agua, la relación molar alcóxilisilano/agua debe ser igual o superior a su relación estequiométrica, 1:4 en el caso del TEOS.

La siguiente etapa del proceso, es la impregnación del material a tratar con el sol preparado. El producto puede penetrar en el sustrato por impregnación de la superficie mediante un cepillo o brocha. En el caso de objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el sol, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del producto y la cara inferior del objeto. Tras la impregnación, comienza a evaporarse el etanol de la mezcla a través de los poros del gel y se produce la polimerización por condensación de los grupos OH del TEOS previamente hidrolizado. De esta forma, se origina un polímero híbrido orgánico-inorgánico, constituido por una red de sílice, en la que se intercala el PDMS. Además, ocurren reacciones de condensación del alcóxilisilano hidrolizado con grupos OH presentes en la superficie de los granos minerales de la roca, lográndose la adherencia producto-roca. La etapa final del proceso es el secado del gel, por evaporación del disolvente y del tensioactivo a través de sus poros. Al final de esta etapa, el tensioactivo se ha eliminado completamente por un simple proceso de evaporación. A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle, el procedimiento objeto de patente y sus ventajas frente a productos comerciales, se describe un ejemplo concreto de síntesis, en el que se incluyen datos reales obtenidos en nuestro laboratorio de investigación.

Ejemplo 1

Se mezcló TEOS, etanol y agua. A continuación, se sometió la mezcla a agitación de ultrasonidos (potencia de 60 W cm⁻³) añadiéndose, gota a gota, PDMS con un grado de polimerización de 12 y un porcentaje de grupos OH que oscila entre 4 y 6% p/p del total de mezcla. Finalmente, se añadió n-octilamina mediante agitación. Las relaciones molares de la mezcla fueron: 1TEOS/4Etanol/ 4agua/0,04 PDMS/0,0028 n-octilamina. Con objeto de comprobar si la viscosidad del sol era adecuada para su aplicación sobre rocas, se realizó su medida utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+ con adaptador UL/Y). La temperatura del experimento fue 25°C. Además, se midió la viscosidad de uno de los consolidantes comerciales más populares en el mercado: Tegovakon V (Goldschmidt-Degussa) y de un consolidante preparado de acuerdo con una síntesis diseñada previamente en nuestro laboratorio y patentada (Solicitud de Patente N° P200501887/2). El sol fue preparado según el siguiente procedimiento: TEOS, etanol, agua y una disolución de ácido clorhídrico 0,07 N fueron sometidos a reflujo a 60°C durante 90 minutos. A continuación, se añadió n-octilamina a la mezcla sometida a agitación. Las relaciones molares fueron 1TEOS/5agua/11 etanol/0,004HCl/0,0028 n-octilamina.

En la tabla 1 se presentan los valores de viscosidad de los tres soles evaluados. Los valores de viscosidad de los soles sintetizados en nuestro laboratorio resultaron similares a los del producto comercial. Por tanto, deben penetrar eficazmente en los sustratos porosos objeto de tratamiento.

A continuación, los soles fueron expuestos a las condiciones de laboratorio (20°C y 60% de humedad). Con el fin de simular el proceso que ocurre en los poros de la roca consolidada, la velocidad de evaporación fue limitada por unos orificios. La polimerización ocurrió en los tiempos que se indican en la Tabla 1. Aunque el tiempo de polimerización de los geles preparados en el laboratorio resultó inferior al del producto comercial, dicho tiempo (12-13 horas) es suficiente para permitir la penetración del sol en la roca antes de que se produzca la transición sol-gel. En la Figura 3, aparecen fotografías de los geles obtenidos. En el caso de los dos gel sintetizados en nuestro laboratorio, son materiales monolíticos sin fracturas, mientras el producto comercial aparece totalmente fragmentado. Por tanto, la presencia de tensioactivo en la mezcla evita la fractura del gel. El producto que contiene PDMS presenta una reducción de volumen inferior a la del material que no contiene este componente orgánico, lo cual indica que la presión capilar que soporta durante su fase de secado, responsable de la aparición de fracturas, se reduce significativamente cuando se adiciona PDMS al producto.

Las propiedades texturales de los geles, se evaluaron mediante fisisorción de nitrógeno, utilizando un aparato Sorptomatic 1990 de Fisons Instrument. En la Figura 4 se presentan las correspondientes isotermas de fisisorción. La isoterma del gel obtenido a partir del consolidante Tegovakon V100 corresponde a un material microporoso (tipo I de la clasificación IUPAC), con escaso volumen poroso. La isoterma correspondiente al sol de TEOS y surfactante presenta un perfil intermedio entre el tipo I y el tipo IV. El tipo de histéresis que presenta (H4) es característico de materiales con mesoporos uniformes, con valores próximos al rango de microporos. El material híbrido orgánico-inorgánico muestra un típico perfil tipo IV, característico de materiales mesoporosos con poros de mayor tamaño que los del gel sin PDMS. Este hecho es confirmado por los datos de distribución de poro de ambos geles, calculados

según el modelo BJH (Tabla 1). El gel híbrido muestra mayor radio de poro y volumen poroso que los otros materiales estudiados.

TABLA 1

Material	Viscosidad 25°C (mPa*s)	Tiempo polimerización (días)	Diámetro poro (nm)	Vol. poros (cm ³ /g)
Tegovakon V 100	2,77	48 horas	-----	0,23
PatenteP200501887/2	2,23	12 horas	3,5	0,78
Ejemplo 1	2,54	13 horas	5,5	1,20

Para confirmar la eliminación del tensioactivo en los geles después de su secado en condiciones de laboratorio, se utilizó un ensayo de espectroscopia de Infrarojo por transformadas de Fourier (FTIR), mediante un equipo Vertex 70 de Bruker. En la Figura 5 se muestran los espectros correspondientes a los geles preparados en nuestro laboratorio. En el espectro del gel sin PDMS, obtenido 6 meses después de la síntesis todavía se aprecia el pico correspondiente al enlace C-N del tensioactivo. Esta banda desaparece en el espectro del mismo material realizado a los 8 meses y no se detecta en el espectro del gel con PDMS registrado 2 meses después de la síntesis. Estos datos nos permiten concluir que el tensioactivo se elimina sin aplicar ningún procedimiento adicional. No obstante, requiere un largo tiempo en el caso del gel de sílice, mientras es mucho más rápida en el gel híbrido, como consecuencia del mayor tamaño de sus poros.

Por otra parte, la presencia de enlaces C-H, pertenecientes a grupos orgánicos en el gel con PDMS, confirma que las moléculas de organosiloxano se integran en la matriz de sílice formando un material híbrido orgánico-inorgánico.

Ejemplo 2

El procedimiento objeto de la presente invención fue utilizado para consolidar una roca calcarenita con la que se construyeron muchos de los monumentos emblemáticos del suroeste de Andalucía (catedrales de Sevilla y Cádiz, entre otros). Esta roca, que procede de un yacimiento localizado en el Puerto Santa María (Cádiz), está constituida por calcita y cuarzo, fundamentalmente. Otra serie de probetas de la misma roca fue impregnada con un conocido consolidante: Tegovakon V 100.

Con objeto de evaluar la eficacia del producto como consolidante, se determinó la profundidad de penetración de los dos tratamientos en probetas cúbicas de la roca (4 cm de arista). Para caracterizar la reducción de volumen poroso después de los tratamientos, se realizó la caracterización textural de la roca antes y después de la consolidación, mediante porosimetría de intrusión de mercurio (modelos Pascal 140 y 440 de Fisions Instrument). Las probetas utilizadas fueron cubos de 1 cm de arista. Asimismo, se evaluaron cambios en la permeabilidad al vapor de la roca antes y después de los tratamientos, utilizando un procedimiento automatizado, desarrollado en nuestro laboratorio (Mosquera, M. J., Benítez, D. y Perry, S.H. Cem. & Concr. Res. 2002, 32, 1883-1888), que representa una automatización del procedimiento estandarizado ASTM E96-90 (Standard test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia, PA, 1990: ASTM. p. 685-695). En este caso, se utilizaron muestras de 4 x 4 x 1 cm. Finalmente, se evaluó la capacidad hidrofugante que presentan estos productos mediante un ensayo de absorción de microgotas sobre la superficie de la roca tratada y sin tratar. El resultado se expresa en porcentaje, siendo el 100% el tiempo que tarde en evaporarse una gota sobre una superficie de vidrio no porosa, es decir, un valor de 100% indica que no se ha absorbido agua en la superficie de la roca y sólo ha desaparecido la gota en la superficie, cuando el agua se ha evaporado.

En lo que se refiere a la profundidad de penetración los dos productos evaluados alcanzaron la parte de arriba de la probeta (4 cm). Este hecho indica que el producto objeto de la presente patente, no actúa como un hidrofugante típico que sólo es capaz de formar una película superficial sobre la roca, sino que penetra profunda y homogéneamente, rellenando los poros de la roca como un auténtico consolidante.

En lo que se refiere a la evolución textural de la roca después del tratamiento, ambos productos reducen la porosidad de la roca (los valores de la Tabla 2 corresponden a datos medios de 3 probetas). La reducción es mayor en el caso de nuestro producto porque forma -según se aprecia en Figura 3- un gel uniforme sin grietas, mientras Tegovakon V100 se agrieta totalmente.

La reducción en permeabilidad al vapor en la roca después de ambos tratamientos fue similar y poco significativa (Los datos recogidos en la Tabla 2 corresponden a los valores medios de cuatro probetas). Por tanto, ambos productos permiten el paso de vapor.

Por último, indicar que el producto objeto de la presente patente presenta una capacidad hidrofugante próxima al 100%, mientras la capacidad de Tegovakon V100, como cabría esperar de un consolidante, es mucho menor.

ES 2 319 715 B2

TABLA 2

Muestra	Porosidad (%)	Permeabilidad (m ² /s)	Tiempo evaporación gota (%)
Roca sin tratar	28,90	$1,30 \cdot 10^{-6}$	10,21
Roca con Ejemplo2	18,04	$0,81 \cdot 10^{-6}$	100,00
Roca con TV V	21,39	$0,84 \cdot 10^{-6}$	80,24

Manera en que la invención es susceptible de aplicación industrial

El procedimiento objeto de la presente invención presenta una aplicación industrial inmediata en la conservación y restauración de edificios monumentales y cualquier otras piezas de valor histórico-artístico, y en general, es un método eficaz para la protección, frente a cualquier proceso de alteración en el que participe el agua, de cualquier material de construcción de naturaleza porosa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para consolidar e hidrofugar simultáneamente rocas u otros materiales de construcción de naturaleza porosa que consiste en:

a) Preparación de un sol estable mediante las siguientes etapas:

- Mezclar un alcoxisilano o un polixilosano de bajo peso molecular con un disolvente orgánico en el que se solubilize el alcoxisilano o en su caso, el polixilosano y agua.
- Añadir un organosiloxano en proporción respecto al alcoxisilano inferior al 50% v/v
- Añadir un tensioactivo no iónico en una proporción inferior a su concentración micelar crítica.

b) Aplicación sobre el sustrato poroso objeto de tratamiento mediante las siguientes etapas:

- Adición de agua al sol.
- Aplicación del sol sobre el sustrato poroso.

2. Procedimiento para consolidar e hidrofugar simultáneamente rocas u otros materiales de construcción de naturaleza porosa que consiste en:

a) Preparación de un sol mediante las siguientes etapas:

- Mezclar un alcoxisilano o un polixilosano de bajo peso molecular con agua y con un disolvente orgánico en el que se solubilize el alcoxisilano o en su caso, el polixilosano y el agua.
- Añadir un organosiloxano en proporción respecto al alcoxisilano inferior al 50% v/v
- Añadir un tensioactivo no iónico en una proporción inferior a su concentración micelar crítica.

b) Aplicación inmediata sobre el sustrato poroso objeto de tratamiento.

3. Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, donde el alcoxisilano es tetraetoxisilano (TEOS) puro o parcialmente hidrolizado.

4. Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, donde el disolvente orgánico es un alcohol alifático de bajo peso molecular, preferiblemente etanol.

5. Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, donde el organosiloxano es el polidimetilsiloxano.

6. Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 2, donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferentemente n-octilamina.

7. Procedimiento según reivindicación 2, donde se mezcla TEOS, etanol y agua, sometiéndose la mezcla a agitación de ultrasonidos, añadiéndose gota a gota PDMS y añadiendo finalmente n-octilamina mediante agitación, siendo las relaciones molares de la mezcla: 1TEOS/4Etanol/4agua/0,04 PDMS/0,0028 n-octilamina.

8. Geles híbridos orgánico-inorgánicos de naturaleza mesoporosa y tamaño de poro uniforme, obtenidos a temperatura ambiente en el interior de los poros del sustrato a consolidar/hidrofugar, según reivindicaciones 1 a 7.

9. Aplicación del procedimiento y materiales, según reivindicaciones 1 a 8, a la consolidación/hidrofugación de piedras y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

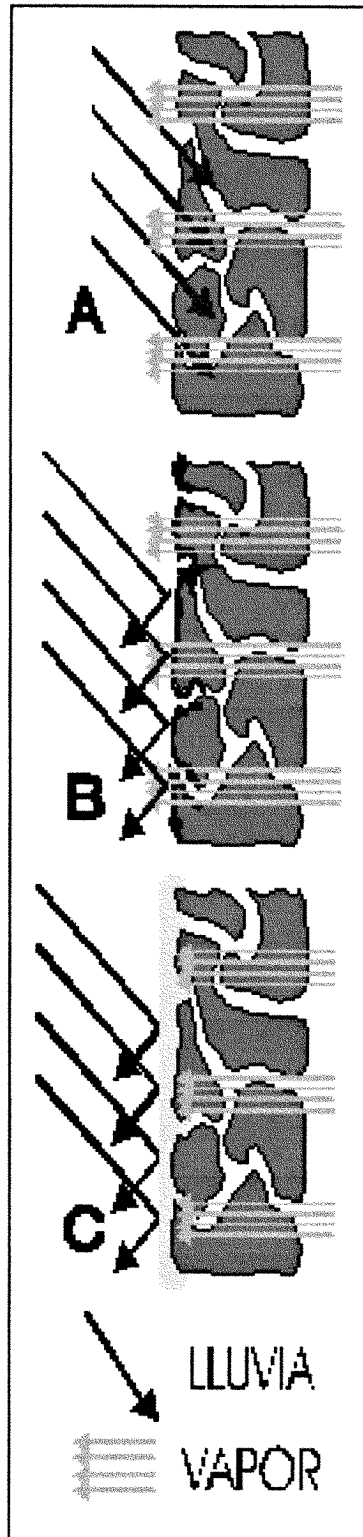


FIGURA 1

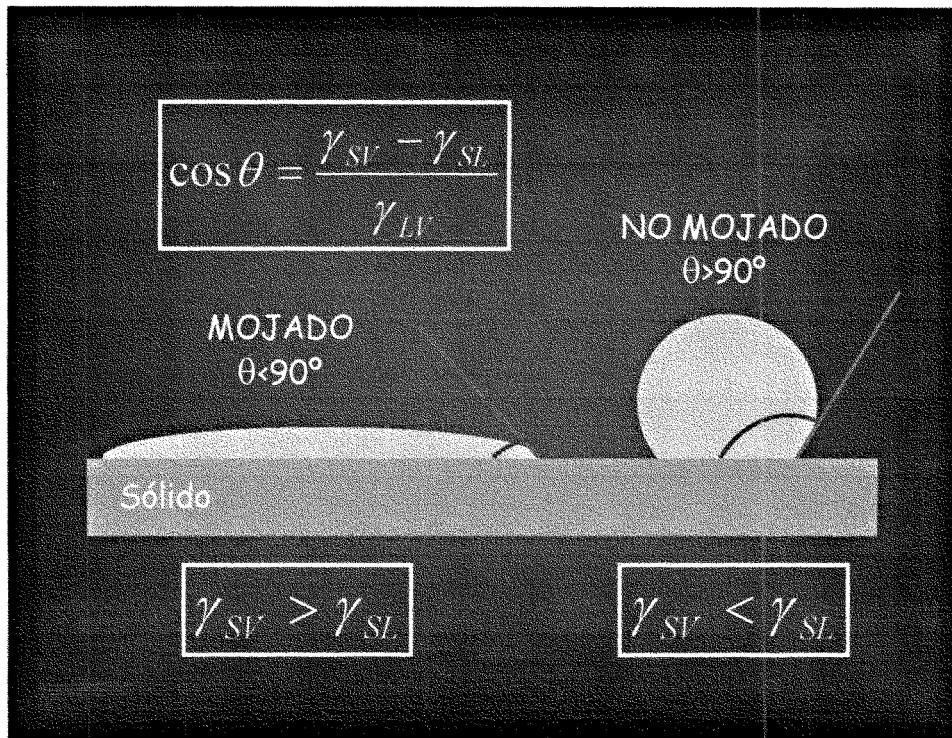


FIGURA 2

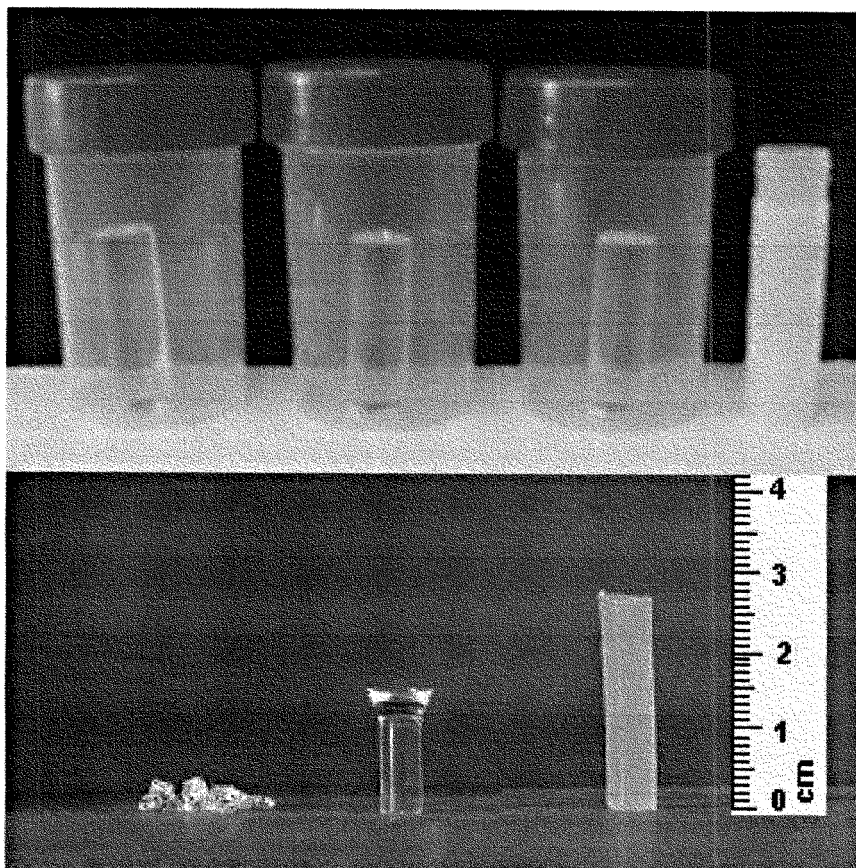
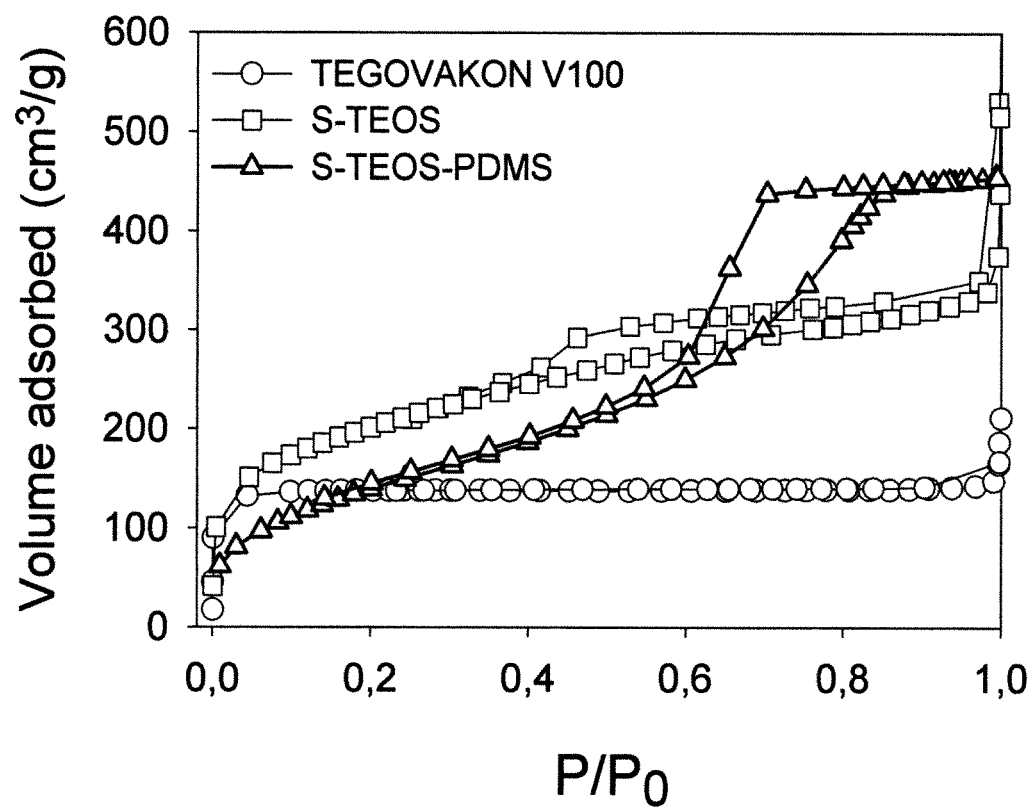


FIGURA 3

**FIGURA 4**

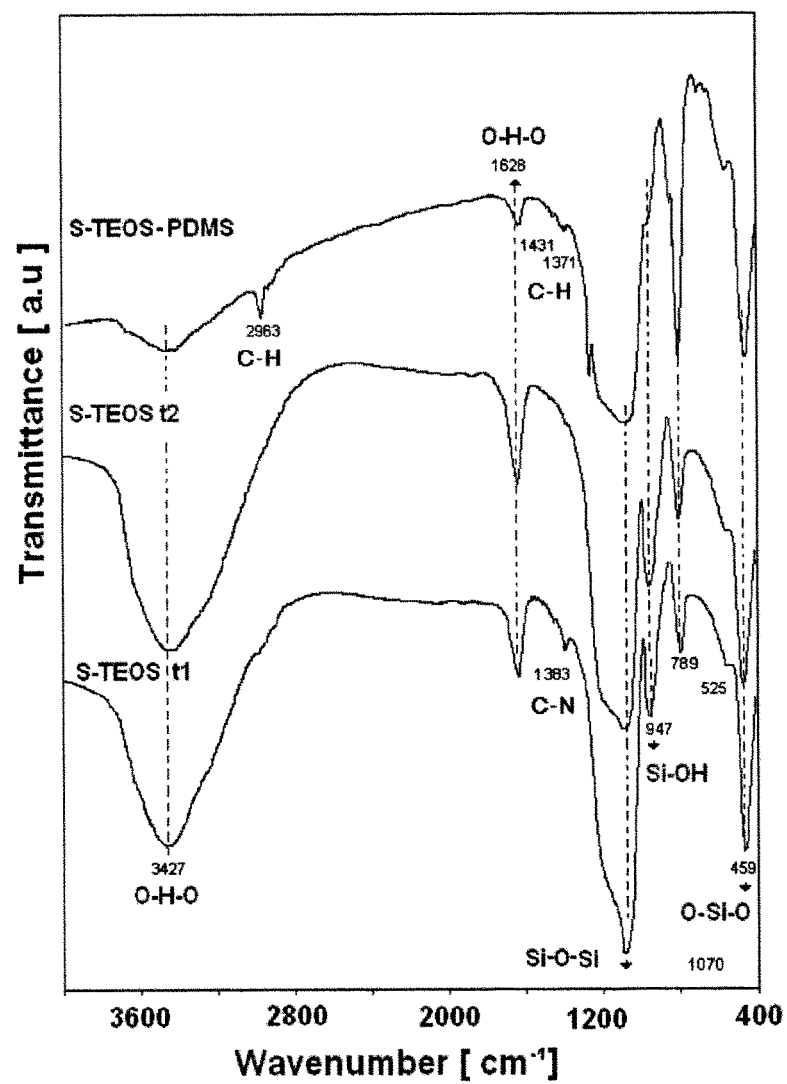


FIGURA 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 319 715

⑫ Nº de solicitud: 200702976

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 08.11.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ES 2265298 A1 (Universidad de Cadiz) 01.02.2007, páginas 4,5.	1-9
Y	LING GUO et al. Structural analysis of poly(dimethylsiloxane)modified silica xerogels. Journal of Non-Crystalline Solids 1999, vol. 243, páginas 61-69.	1-9
A	FOUSSAIER O. et al. Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior. Materials letters 2000, vol. 42, páginas 305-310.	1-9
A	OH E.O. et al. Microstructures and mechanical properties of organically modified silicate prepared under various process conditions. Materials Science and Engineering 2002, vol B90, páginas 60-66.	1-9
A	NOBLE K. et al. Polysiloxane-Modified Mesoporous Materials. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2000, vol. 19, páginas 807-810.	1-9
A	NOBLE K. et al. Porous Siloxane-Silica Hybrid Materials by Sol-Gel Processing. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2003, vol 26, páginas 419-423.	1-9

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 nº:

Fecha de realización del informe

27.10.2008

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 33/16 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

E04G 23/02 (2006.01)