

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 491**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/00** (2006.01)

**C04B 41/49** (2006.01)

**C09D 183/08** (2006.01)

**C08G 77/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2008 E 08166758 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **02.03.2016 EP 2177574**

54

Título: **Mezcla de silanos**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**13.04.2016**

73 Titular/es:

**DOW CORNING LIMITED (100.0%)**  
**Cardiff Road Barry**  
**South Glamorgan CF63 2YL, Wales, GB**

72 Inventor/es:

**ZASTRAU, RALF;**  
**DANZEBRINK, ROLF;**  
**HUPFIELD, PETER CHESHIRE y**  
**REED, SAMANTHA J.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

## DESCRIPCIÓN

Mezcla de silanos

La presente invención se refiere a una composición que comprende por lo menos dos fluorosilanos diferentes y un aminosilano, a un producto de condensación de dichos fluorosilanos y dicho aminosilano, y a un agente protector de superficies hecho con ella.

Los silanos se usan para protección de edificios como anticorrosivos, agentes anti-grafiti y repelentes del agua sobre sustratos tales como mármol, arenisca, hormigón, granito, arena-caliza, terracota, Clinker, bloques o ladrillos texturizados. Para tales aplicaciones, los productos de tratamiento necesitan ser preferentemente basados en agua y ligeramente ácidos.

Los silanos fluorados exhiben el mejor rendimiento con respecto a la simultánea repulsión de agua y repulsión de aceite. Tales silanos fluorados hasta ahora tienen varios inconvenientes. Lo primero de todo, no forman fácilmente disoluciones, emulsiones o dispersiones estables con disolventes que tienen una constante dieléctrica mayor de 30 a 20°C. Lo segundo, la mayor parte de los silanos fluorados usados para protección de edificios pueden desprender ácido perfluorooctanoico (PFOA), que se ha encontrado que persiste y se bioacumula en tejido animal y humano y se acumula en el hígado donde inhibe la glutatión peroxidasa, una selenoproteína esencial para la conversión de la hormona tiroidea, provocando por ello cáncer (Occup Environ Med 60(10): 722-729 (2003); Int J Cancer 78(4): 491-495 (1998)).

El documento US 6.054.601 A describe composiciones de silanos perfluorados de cadena larga y aminosilanos que experimentan una reacción en medios acuosos.

El documento EP 0738771 A1 describe composiciones acuosas que comprenden silanos perfluorados de cadena larga y aminosilanos. Se describe que las composiciones que comprenden menos de 90% de agua poseen auto inestabilidad.

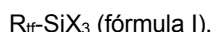
El documento US 5.442.011 A describe composiciones de silanos perfluorados de cadena larga y aminosilanos que experimentan una reacción en medios acuosos.

El documento WO 2007/048745 A1 describe una mezcla de un fluorosilano y un aminosilano.

Por lo tanto, el problema subyacente en la presente invención finalmente es proporcionar un agente protector de superficies estable y no tóxico que da como resultado una buena repulsión de agua y repulsión de aceite suministrable en un sistema disolvente con una alta constante dieléctrica.

En una primera realización, el problema subyacente en la presente invención se resuelve con una composición reactiva no acuosa que comprende y, en particular, consiste en

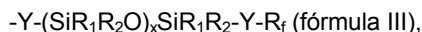
(a) por lo menos dos fluorosilanos diferentes cada uno de la misma fórmula general I



en donde

X se selecciona del grupo de alcoxi, haluro, oxima, carboxilo, fenóxido y poliéter, y

$R_{tr}$  es un resto lineal, ramificado o cíclico de la fórmula general II o III



en donde

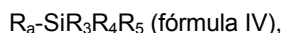
Y es un resto orgánico divalente seleccionado del grupo  $-(CH_2)_n-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CONH-$ ,  $-Ph-$ ,  $-SO_2-$ , y  $-SO_2NH-$ , en donde n es un número entero de 1 a 30,

$R_f$  es un grupo perfluoroalquileo lineal o ramificado de C2 a C7, en el que dichos fluorosilanos difieren en su número de átomos de carbono en  $R_f$  en al menos 2,

$R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente de restos orgánicos monovalentes,

x es un número entero de 0 a 5, y

(b) y por lo menos un aminosilano de la fórmula general IV



en donde

$R_a$  es un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y por lo menos un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario que está preferentemente protonado,

$R_3$  y  $R_4$  se seleccionan independientemente de  $-R_a$ ,  $-OR_6$  y/o  $-R_6$ , y

5  $R_5$  es  $-OR_6$ , y

$R_6$  es un resto lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, y  
un ácido en un intervalo de 20 a 50% en peso.

Protonado en el sentido de la invención no significa necesariamente una carga positiva sobre el átomo de nitrógeno. Solo significa que por lo menos un átomo de hidrógeno está conectado al átomo de nitrógeno.

10 Ventajosamente, los dos diferentes fluorosilanos están presentes en una relación en peso de fluorosilano con un grupo  $R_f$  con menos átomos de carbono al fluorosilano con un grupo  $R_f$  con más átomos de carbono entre 0,7 y 1,3. Sorprendentemente se ha encontrado que tal mezcla de fluorosilanos da como resultado una mucho mejor hidrofobia y oleofobia de lo esperado.

15 Hasta ahora era sabido que, por ejemplo, un fluorosilano según la invención con un  $R_f$  que es  $C_6F_{13}$  funciona mucho mejor que un fluorosilano según la invención con un  $R_f$  que es  $C_4F_9$ . Sin embargo, se sabe también que los fluorosilanos con un número igual de átomos de carbono son más caros cuanto más larga es la cadena de carbono. Por lo que respecta al rendimiento de hidrofobia y oleofobia de mezclas de fluorosilanos, se debería esperar que el rendimiento se comporte linealmente dependiente de la relación en peso de los diferentes silanos.

20 Sorprendentemente, los inventores han encontrado que, por ejemplo, una mezcla igual en peso de un fluorosilano según la invención con un  $R_f$  que es  $C_6F_{13}$  y un fluorosilano según la invención con un  $R_f$  que es  $C_4F_9$  funciona casi tan bien como un fluorosilano según la invención con un  $R_f$  que es  $C_6F_{13}$  solo y mucho mejor del nivel de rendimiento esperado a medio camino entre ambos silanos. Estos hallazgos han sido confirmados con numerosos experimentos realizados y publicados en la sección "Ejemplos".

25 Preferentemente,  $R_f$  es un grupo perfluoroalquileo lineal e independientemente de ello es un grupo de C4 y C6 para por lo menos los dos silanos diferentes, respectivamente.

30 La composición según la presente invención es no acuosa. "No acuosa" en el sentido de la presente invención significa que no se añade agua adicional. Esto no excluye las usuales trazas de agua en los materiales de partida, pero excluye la adición de agua al sistema de reacción. Las reivindicaciones se refieren a la composición sin diluir sin agua añadida. Esto tampoco excluye la adición de agua en una etapa posterior. Esto tiene la ventaja de menos peso y más fácil manejo frente a las composiciones de la técnica anterior, dado que estas composiciones conocidas no se pueden obtener sin dilución con agua. Además, se encontró sorprendentemente que la vida útil es mucho mejor sin agua añadida.

35 La composición comprende menos de 1% en peso de agua, siendo particularmente preferido menos de 0,1% de agua. Esto es particularmente ventajoso, dado que se ha encontrado que una composición que comprende agua conducirá a productos de condensación en su mayor parte no hidrolizables y agentes protectores de superficies. Comparado con los hallazgos del documento EP 0738771 A1, sorprendentemente se ha encontrado que comparado con las disoluciones estables en agua con fluorosilanos con por lo menos 8 átomos de carbono en la cadena fluorada tal como las composiciones en el documento EP 0738771 A1, las composiciones no acuosas según la presente invención exhiben una alta estabilidad y vida útil con alquilsilanos fluorados con longitudes de cadena de carbono de menos de 8 átomos de carbono debido a su bajo contenido de agua.

$R_5$  y  $R_6$  son preferentemente iguales o diferentes. Los ejemplos de tales grupos son grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30, un grupo que contiene un grupo aromático, un grupo que contiene aminoalquilo, y un grupo que contiene fluoroalquilo.

45 Ventajosamente, X es un haluro seleccionado del grupo de F, Br, Cl y I, un alcóxido  $OR_7$  en el que  $R_7$  es un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C22, una oxima  $R_8R_9C=N-O$ , en donde  $R_8$  y  $R_9$  se seleccionan independientemente de grupos alquileo lineal o ramificado de C1 a C30, en donde  $R_8$  y  $R_9$  pueden ser iguales o diferentes, un resto carboxilo  $R_{10}CO_2$  en donde  $R_{10}$  es un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30, un fenóxido M-Ph-O, en donde M es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o un poliéter seleccionado del grupo de poli(óxidos de alquileo) que contiene uno o más de las siguientes unidades estructurales que se repiten  
50  $(CH_2CH_2O)_q$  o  $(CH_3CHCH_2O)_q$  en donde q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminado con un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30.

Preferentemente, Y es un resto seleccionado del grupo de  $-(CH_2)_o-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-(CH_2)_o-CO_2-(CH_2)_m-$ ,  $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m$ ,  $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m$ ,  $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m-$ ,  $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m$ , y  $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m$ ,  $-SO_2-O-$ ,  $-SO_2NH-$ ,  $-CH_2=CH-$ , y  $-CH_2=CH-(CH_2)_o-$ , en donde o es un número en el intervalo de 1 a 30 y m es un número en el intervalo

de 0 a 30, en particular en el que el grupo orgánico divalente puede contener también grupos alquileo ramificado

Y-R<sub>f</sub> puede comprender preferentemente una unidad de una olefina de partida y preferentemente es un resto seleccionado del grupo

|   |   |   |
|---|---|---|
| 5 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>f</sub> ,  | CH <sub>2</sub> =CH-R <sub>f</sub> ,  |
|   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> R <sub>f</sub> ,  | CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> R <sub>f</sub> ,   |
|   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>f</sub> ,                 | CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>f</sub> ,                               |
|   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>f</sub> , | CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>f</sub> , |
|   | (CH <sub>2</sub> )NHCOR <sub>f</sub> , y  | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NHCOR <sub>f</sub> .   |

10 R<sub>f</sub> es preferentemente un grupo perfluoroalquileo lineal o ramificado de C2 a C7, en particular seleccionado del grupo CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>- o C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>--

Preferentemente R<sub>f</sub> comprende de 3 a 7 átomos de carbono.

La invención es particularmente ventajoso, si R<sub>f</sub> comprende 4 y 6 átomos de carbono para cada fluorosilano respectivamente, dado que entonces el agente protector de superficies no desprenderá definitivamente PFOA, y dado que se encontró que la repulsión de aceite era mejor en este intervalo.

15 Preferentemente, en la composición la relación molar de grupos R<sub>f</sub> de fórmula I a grupos amino presentes en la fórmula IV está en un intervalo de 2:1 a 6:1, particularmente en un intervalo de 2,5:1 a 4:1. Se ha encontrado que esta relación es particularmente estable en disolución con disolventes que tienen una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C en el caso de tales relaciones molares.

20 La invención es particularmente ventajoso, si R<sub>f</sub> comprende de 1 a 6 átomos de carbono, en particular de 3 a 6, más preferido de 4 a 6, incluso más preferido de 3 a 5 átomos de carbono, dado que entonces el agente protector de superficies resultante no desprenderá definitivamente PFOA, y dado que se encontró que la repulsión de aceite era mejor en este intervalo.

R<sub>a</sub> favorablemente comprende por lo menos tantos átomos de carbono como el más largo resto de dicho fluorosilano, dado que se ha encontrado que este da las disoluciones, emulsiones o dispersiones más estables.

25 Preferentemente, como mucho uno, en particular ninguno de los restos X es R<sub>f</sub> o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R<sub>f</sub> y/o como mucho uno, en particular ninguno de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y R<sub>5</sub> es R<sub>a</sub>, dado que entonces se podría conseguir alta hidrofobia del material de superficie tratada junto con buena estabilidad de la disolución, emulsión o dispersión de tratamiento.

Dichos fluorosilanos pueden estar presente ventajosamente en la composición en un intervalo de 40 a 75% en peso y dicho aminosilano puede estar presente ventajosamente en la composición en un intervalo de 10 a 30% en peso.

30 Preferentemente, la composición según la presente invención comprende por lo menos un ácido en un intervalo entre 1 y 90% en peso, incluso más preferido en un intervalo entre 20 y 50% en peso, lo más preferido en un intervalo entre 30 y 40% en peso.

35 La composición según la presente invención puede comprender un sistema disolvente adicional que comprende un solo disolvente o una mezcla de disolventes, en donde el sistema disolvente tiene una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C. Es particularmente ventajoso un disolvente o sistema disolvente seleccionado de alcoholes, acetona, agua, éteres o N-metilformamida. Dicho sistema disolvente puede preferentemente estar presente en la composición en un intervalo de 4 a 20% en peso.

40 X, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y/o R<sub>5</sub> son preferentemente grupos alcoxi, en particular grupos etoxi o metoxi, dado que entonces el producto de condensación resultante exhibe una más alta estabilidad debido a la mejor reticulación entre dicho fluorosilano y dicho aminosilano.

45 Dicho grupo amino es preferentemente un grupo terminal, en el caso en el que el resto no es cíclico, es decir, el grupo amino está unido a un átomo de carbono primario con solo un enlace a otro átomo de carbono. El grupo amino puede ser preferentemente -NH<sub>2</sub> o sustituido, en particular con uno o dos -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, grupos fenilo o grupos ciclohexilo. Preferentemente, el grupo amino está unido a una cadena alquímica lineal. Estas características dan como resultado disoluciones, emulsiones o dispersiones particularmente estables.

50 Dicho aminosilano según la presente invención preferentemente comprende en la molécula completa de 4 a 17 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de nitrógeno, de 2 a 5 átomos de oxígeno, y de 13 a 37 átomos de hidrógeno. Su punto de ebullición está preferentemente en el intervalo de 100 a 280°C, mientras que su peso molecular está preferentemente en un intervalo de 170 a 270 g/mol. Su punto de inflamación está preferentemente en un intervalo entre 70 y 120°C. Tal aminosilano es ventajoso, dado que no plantea peligro de fuego durante el manejo normal y al

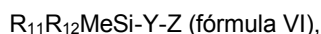
mismo tiempo da como resultado hidrofobia óptima del revestimiento resultante en combinación con el fluorosilano.

En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve por un producto de condensación de los fluorosilanos de la fórmula general I con restos como los definidos en las fórmulas generales II y/o III y un aminosilano de la fórmula general IV (mezcla maestra), obtenible por un tratamiento promovido catalíticamente de una mezcla de dichos fluorosilanos y dicho aminosilano, en particular por un tratamiento ácido.

Preferentemente, este producto de condensación es no acuoso. Preferentemente, el producto de condensación solo existe en un sistema químico que comprende menos de 1% en peso de agua, particularmente preferido menos de 0,1% en peso de agua. Sorprendentemente, se ha encontrado que solo un producto de reacción no acuoso es hidrolizable en agua en una etapa posterior (por ejemplo, como parte de un agente protector de superficies). Además, se ha encontrado que tal producto de reacción es mucho más estable (vida útil) comparado con los productos de condensación producidos en un sistema acuoso.

Preferentemente, dicho producto de condensación es transparente y exhibe un valor de turbidez como mucho de 10%. La turbidez se puede medir según la ASTM D 1003 usando muestras de 10 mm de espesor de disolución, por ejemplo, en cubetas.

Es particularmente ventajoso, si uno o más de los fluorosilanos experimentan la reacción de condensación en presencia de un silano hidrófilo adicional. También es de una ventaja adicional, si el fluorosilano experimenta la reacción de condensación en ausencia de agua adicional, es decir, un sistema no acuoso. Preferentemente, este silano hidrófilo es un material polar con una constante dieléctrica de por lo menos 5. Preferentemente este silano puede comprender también grupos orgánicos Z monovalentes tales como grupos epóxido. La relación molar del fluorosilano al silano hidrófilo está preferentemente en un intervalo de 20 a 1. El silano hidrófilo se ajusta a la fórmula general



en donde  $R_{11}$  y  $R_{12}$  se seleccionan independientemente del grupo de  $R_3$  o Me, y

Z es un grupo orgánico monovalente polar.

Dicho producto de condensación según la presente invención exhibe alta estabilidad frente al medio químico debido al fluorosilano y al aminosilano reticulados entre sí, y al mismo tiempo da como resultado sus disoluciones, emulsiones o dispersiones altamente estables, proporcionando aún materiales de superficie altamente hidrófoba y oleófoba tratados con tal producto de condensación.

Preferentemente, el ácido usado exhibe un valor del  $pK_a$  en un intervalo de 3 a 7, particularmente en un intervalo de 3,5 a 5,5. Si el valor del  $pK_a$  es demasiado bajo, el grado de reticulación es demasiado alto, se acumulan partículas insolubles o indispersables de tamaño demasiado grande. Si el valor del  $pK_a$  es demasiado alto, el grado de reticulación es insuficiente para formar disoluciones, emulsiones y dispersiones estables.

El ácido es un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted preferentemente seleccionado del grupo de ácido bórico, ácido acetoacético, ácido cítrico, ácido crotónico, ácido fórmico, ácido fumárico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico y/o ácido acético.

La forma del producto de condensación es preferentemente partículas, en particular partículas con un tamaño medio de partícula en un intervalo de 1 a 1000 nm, en particular en un intervalo de 5 a 100 nm. La monodispersidad del producto de condensación está preferentemente en un intervalo de 1 a 15 nm. En el caso en el que el tamaño de partícula sea demasiado grande, la penetración dentro de un sustrato a revestir se vuelve peor. Además se deteriora la estabilidad de una dispersión, por ejemplo, en forma de un agente protector de superficies, que contiene tales partículas mayores de lo preferido.

El producto de condensación preferentemente existe dentro de un sistema disolvente. Este sistema disolvente preferentemente exhibe un pH en el intervalo de 4 a 5. Este pH se consigue preferentemente por adición de un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted.

En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve por un procedimiento para obtener un producto de condensación según la invención, caracterizado porque comprende por lo menos la etapa de añadir un ácido a la composición según la invención.

Preferentemente, este procedimiento es un procedimiento no acuoso, es decir, un procedimiento, en el que no se añade agua adicional.

Preferentemente, la relación en peso del ácido a añadir a la composición según la invención está en un intervalo entre 1:1 y 1:4, en particular en un intervalo entre 1:1,5 y 1:2,5. En vista de la reacción de reticulación exotérmica, preferentemente no se proporciona calor extra durante o antes de la adición del ácido para evitar la degradación de los ingredientes sensibles también presentes en la composición.

En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve con un procedimiento para la preparación de los fluorosilanos según la fórmula I con restos como se define en las fórmulas II y/o III, caracterizado por las etapas de hidrosililación de un enlace C-C o C-O insaturado y seguido de la substitución alcoxilativa de restos unidos al átomo de silicio después de la hidrosililación.

- 5 En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve con un agente protector de superficies que comprende dicha composición según la invención y/o el producto de condensación según la invención que comprende adicionalmente aditivos comunes para agentes de protección de superficies.

Por primera vez, se proporciona un agente protector de superficies que comprende fluorosilanos apropiado para un sistema disolvente altamente polar.

- 10 Preferentemente, el agente protector de superficies según la presente invención comprende componentes activos en un intervalo de 20 a 40% en peso. El componente activo es preferentemente el producto de condensación según la presente invención.

- 15 Dicho agente protector de superficies según la presente invención puede comprender preferentemente un disolvente o una mezcla de disolventes, en donde el disolvente o la mezcla de disolventes tiene una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C. Es particularmente ventajoso un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados del grupo de alcoholes, acetona, agua, éteres o N-metilformamida. Se ha encontrado que tal sistema disolvente de alta constante dieléctrica se absorbe e infiltra mejor en los materiales de superficie polar tales como, por ejemplo, hormigón o piedra caliza. Preferentemente este disolvente o mezcla de disolventes están presentes en el agente protector de superficies en una cantidad en el intervalo de 60 a 80% en peso.

- 20 Para este propósito, el agente protector de superficies según la presente invención preferentemente comprende como mucho 5% en peso de disolventes con una constante dieléctrica hasta 29 medida a 20°C y al mismo tiempo comprende por lo menos 10, en particular por lo menos 90% en peso de disolventes con una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C.

- 25 Dicho agente protector de superficies preferentemente comprende de 0,1 a 10% en peso de aditivos conocidos tales como un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados del grupo de siliconas/siloxanos, compuestos acrílicos, derivados de melamina, y ceras para mejor adhesión al material de superficie así como hidrofobia y oleofobia mejorada del material superficial impregnado.

- 30 Preferentemente, el agente protector de superficies según la invención exhibe un valor de pH en el intervalo de 3 a 6,5 para tener mejor compatibilidad y eficiencia sobre el sustrato tal como, por ejemplo, arenisca, caliza u hormigón.

La invención es particularmente ventajoso, si los aditivos se seleccionan del grupo de acrílicos, ceras, siliconas, diluyentes, y poliuretanos. Preferentemente, los aditivos están presentes en una cantidad de 0,5 a 5% en peso para mejorar el rendimiento general.

- 35 Dicho agente protector de superficies preferentemente comprende una disolución, emulsión o dispersión diluida de la composición y/o producto de condensación según la invención para la mejor hidrofobia y oleofobia de los materiales de superficie impregnada proporcionando al mismo tiempo el agente protector de superficies en forma de disolución, emulsión o dispersión estable. Preferentemente, dicho agente protector de superficies comprende una cantidad de 0,1 a 15, preferentemente de 1 a 7% en peso de compuestos fluorados, a saber, de dichos fluorosilanos o de la mezcla maestra o la composición o producto de condensación según la presente invención.

- 40 Una disolución, emulsión o dispersión estable en el sentido de la presente invención se refiere a una disolución, emulsión o dispersión que no exhibe significativa precipitación o separación de fases durante el almacenamiento a temperatura ambiente y presión normal durante siete días, preferentemente durante 5 semanas (vida útil).

- 45 En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve por un método para obtener el agente protector de superficies según la presente invención que comprende por lo menos la etapa de mezclar dicha composición o producto de condensación con un sistema disolvente que tiene una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C y aditivos adicionales.

En una última realización, el problema subyacente en la presente invención se resuelve por un material de superficie tratado con dicho agente protector de superficies según la presente invención.

- 50 Dicho material de superficie se selecciona preferentemente del grupo de piedra natural, mármol, arenisca, hormigón, granito, arena-caliza, terracota, Clinker, bloque o ladrillo texturizado.

La composición según la presente invención se puede usar para revestimientos (por ejemplo, con efecto a prueba de grasa, desprendimiento de comida, fácil limpieza, antimanchas, repelente de aceite o agua) sobre piedra natural o artificial, sobre elementos decorativos tales como paredes, sobre muebles del hogar, sobre material textil tal como tejidos, no tejidos, o alfombras, sobre cuero, sobre plásticos, sobre vidrio, sobre metal (por ejemplo, como

revestimiento de desprendimiento del molde), sobre cerámica, sobre madera o sobre papel. El agente protector de superficies según la presente invención es particularmente útil como agente protector de edificios.

- 5 La oleofobia e hidrofobia del material de superficie tratada se evalúa usando la medida del ángulo de contacto. El ángulo de contacto de aceite de linaza contra aire sobre el material de superficie tratada es por lo menos 50°, mientras que el ángulo de contacto del agua contra el aire sobre el material de superficie tratada es por lo menos 100°. El ángulo de contacto se puede medir a temperatura ambiente y presión normal usando medidas de gota de sésil de gotas con un volumen de 0,5 ml usando un DSA 100 (Krüss GmbH).

### Ejemplos

Abreviaturas:

- 10 FTS = 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctiltrietoxisilano ( $R_f = C_8F_{13}$ )  
 3958 = nonafluorohexil-1,1,2,2-H-trimetoxisilano ( $R_f = C_4F_9$ )  
 AMMO = 3-aminopropiltrimetoxisilano  
 HAC = ácido acético (ácido acético glacial al 100%)  
 B2858 = heptafluoroisohexil-1,1,2,2,3,3-H-trimetoxisilano
- 15 FPM938 = contiene 48% en peso de 3958, 16% de AMMO y 36% en peso de HAC  
 BPS939 = contiene 48% en peso de FTS, 16% en peso de AMMO y 36% en peso de HAC.

Se comparan 10 diferentes lotes de FPM938, BPS939 y sus mezclas con respecto a su rendimiento de hidrofobia y oleofobia.

Como guía general, los lotes están más o menos compuestos de

- 20 9,3 g de agua desmineralizada,  
 2,5 g de fluorosilano(s),  
 1,3 g de Perlita y  
 1,3 g de Plextol.  
 08 166 758.6-2115 HPJ/ko 11 octubre 2011

- 25 Nanogate AG et al

La Perlita está disponible en varios proveedores y es un vidrio volcánico.

El Plextol es una suspensión acuosa de polímeros acrílicos termoplásticos.

Las siguientes tablas muestran la composición de los diferentes lotes de silanos

Lotes de BPS939

| Lote número | m (agua) | m (BPS 939) | m (Perlita) | m (Plextol) |
|-------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| 001         | 94,92 g  | 2,50 g      | 1,40 g      | 1,35 g      |
| 002         | 94,95 g  | 2,60 g      | 1,36 g      | 1,40 g      |
| 003         | 95,02 g  | 2,54 g      | 1,30 g      | 1,38 g      |
| 004         | 94,90 g  | 2,57 g      | 1,35 g      | 1,40 g      |
| 005         | 94,89 g  | 2,62 g      | 1,30 g      | 1,32 g      |
| 006         | 94,90 g  | 2,51 g      | 1,31 g      | 1,28 g      |
| 007         | 94,96 g  | 2,50 g      | 1,31 g      | 1,39 g      |
| 008         | 94,96 g  | 2,48 g      | 1,39 g      | 1,33 g      |
| 009         | 94,92 g  | 2,47 g      | 1,30 g      | 1,42 g      |

## ES 2 382 491 T5

| Lote número | m (agua) | m (BPS 939) | m (Perlita) | m (Plextol) |
|-------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| 010         | 94,91 g  | 2,60 g      | 1,30 g      | 1,36 g      |

Lotes de FPM338

| Lote número | m (agua DI) | m (FPM 938) | m (Perlita) | m (Plextol) |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 011         | 94,96 g     | 2,50 g      | 1,28 g      | 1,30 g      |
| 012         | 94,90 g     | 2,45 g      | 1,27 g      | 1,40 g      |
| 013         | 94,91 g     | 2,51 g      | 1,29 g      | 1,43 g      |
| 014         | 94,90 g     | 2,60 g      | 1,32 g      | 1,28 g      |
| 015         | 94,95 g     | 2,58 g      | 1,30 g      | 1,25 g      |
| 016         | 94,99 g     | 2,48 g      | 1,31 g      | 1,25 g      |
| 017         | 94,93 g     | 2,46 g      | 1,35 g      | 1,39 g      |
| 018         | 94,95 g     | 2,55 g      | 1,29 g      | 1,33 g      |
| 019         | 95,01 g     | 2,48 g      | 1,30 g      | 1,28 g      |
| 020         | 94,97 g     | 2,43 g      | 1,29 g      | 1,30 g      |

Lotes de mezcla

| Lote número | m (agua) | m (BPS 939/FPM 938) | m (Perlita) | m (Plextol) |
|-------------|----------|---------------------|-------------|-------------|
| 021         | 94,91 g  | 1,32 g/1,30 g       | 1,35 g      | 1,37 g      |
| 022         | 95,00 g  | 1,25 g/1,23 g       | 1,35 g      | 1,37 g      |
| 023         | 94,87 g  | 1,21 g/1,30 g       | 1,25 g      | 1,25 g      |
| 024         | 94,89 g  | 1,23 g/1,26 g       | 1,33 g      | 1,30 g      |
| 025         | 94,90 g  | 1,30 g/1,25 g       | 1,39 g      | 1,32 g      |
| 026         | 94,92 g  | 1,21 g/1,30 g       | 1,27 g      | 1,25 g      |
| 027         | 94,94 g  | 1,27 g/1,25 g       | 1,31 g      | 1,28 g      |
| 028         | 94,95 g  | 1,32 g/1,30 g       | 1,32 g      | 1,41 g      |
| 029         | 94,94 g  | 1,22 g/1,28 g       | 1,26 g      | 1,30 g      |
| 030         | 94,96 g  | 1,29 g/1,24 g       | 1,35 g      | 1,35 g      |

- 5 Para el revestimiento de ladrillos de arena-cal, estos se cepillan primero. Se definen tres áreas igualmente espaciadas sobre los ladrillos, que son de 8 cm x 11 cm. Sobre cada ladrillo se reviste un lote de BPS339, un lote de FPM338 y un lote de la mezcla. Para cada lote, se revisten dos ladrillos con el mismo lote. Cada lote se reviste sobre el ladrillo en dos pasadas. Durante la primera pasada, se reviste una cantidad de 4,2 a 7,2 g usando una brocha de pintar. En la segunda pasada después de alrededor de 5 min, se reviste una cantidad de 0,9 a 3,0 sobre el ladrillo con una brocha.
- 10 La siguiente tabla ilustra los experimentos. La columna "número" denomina los dos diferentes ladrillos para cada lote. Las siguientes columnas siempre contienen dos diferentes denominaciones de pesos el peso del lote revestido durante la primera y la segunda pasada.

| Lotes                | Número | m(BPS 339)    | m (FPM 338)   | m (mezcla)    |
|----------------------|--------|---------------|---------------|---------------|
| <b>001, 011, 021</b> | 1      | 5,42 g/1,16 g | 4,33 g/0,91 g | 4,38 g/0,91 g |
|                      | 2      | 6,48 g/1,08 g | 4,88 g/1,13 g | 5,20 g/1,84 g |
| <b>002, 012, 022</b> | 1      | 7,18 g/0,93 g | 6,29 g/0,98 g | 5,87 g/0,90 g |
|                      | 2      | 6,73 g/1,68 g | 5,44 g/1,18 g | 6,07 g/1,38 g |
| <b>003, 013, 023</b> | 1      | 6,40 g/1,28 g | 5,53 g/0,95 g | 6,32 g/0,90 g |
|                      | 2      | 6,28 g/1,20 g | 6,18 g/1,01 g | 4,88 g/1,12 g |
| <b>004, 014, 024</b> | 1      | 6,12 g/0,93 g | 5,64 g/0,91 g | 5,17 g/0,91 g |
|                      | 2      | 6,47 g/1,11 g | 5,34 g/0,98 g | 6,84 g/0,93 g |
| <b>005, 015, 025</b> | 1      | 5,60 g/1,12 g | 5,08 g/1,24 g | 5,39 g/1,38 g |
|                      | 2      | 6,35 g/1,20 g | 4,65 g/1,65 g | 5,36 g/1,20 g |
| <b>006, 016, 026</b> | 1      | 6,75 g/0,95 g | 5,39 g/0,90 g | 6,18 g/1,04 g |
|                      | 2      | 5,58 g/1,99 g | 4,85 g/1,39 g | 5,70 g/1,75 g |
| <b>007, 017, 027</b> | 1      | 6,67 g/1,15 g | 6,03 g/1,08 g | 6,07 g/0,98 g |
|                      | 2      | 6,66 g/1,92 g | 5,80 g/1,10 g | 5,56 g/1,05 g |
| <b>008, 018, 028</b> | 1      | 5,65 g/0,90 g | 5,32 g/0,90 g | 5,51 g/0,99 g |
|                      | 2      | 7,05 g/1,64 g | 6,18 g/1,20 g | 6,35 g/1,08 g |
| <b>009, 019, 029</b> | 1      | 6,88 g/0,92 g | 4,64 g/0,96 g | 5,82 g/0,92 g |
|                      | 2      | 7,18 g/1,02 g | 5,37 g/1,60 g | 5,41 g/0,96 g |
| <b>010, 020, 030</b> | 1      | 4,57 g/0,91 g | 4,23 g/0,90 g | 4,31 g/1,16 g |
|                      | 2      | 4,66 g/1,36 g | 4,83 g/1,23 g | 4,34 g/1,44 g |

Después de 24 h de almacenamiento a temperatura ambiente se realizaron los ensayos de rendimiento.

Se colocaron tres gotas de agua y tres gotas de aceite de girasol sobre cada una de las tres áreas sobre cada ladrillo. Después de 5 min las gotas se retiraron empapando las gotas con un trapo o una toalla de papel. Los restos de cada gota se puntuaron del siguiente modo:

- 0 mancha visible con corona, aspecto húmedo
- 1 mancha visible casi sin corona, aspecto húmedo
- 2 mancha visible, sin corona
- 3 parcial decoloración del ladrillo
- 4 casi sin decoloración
- 5 sin mancha visible

Los ejemplos de manchas para las diferentes puntuaciones se muestran en la fig. 1.

Se calcula la suma de las puntuaciones para cada mancha. Tres gotas significa un máximo de 15 puntos conseguibles para agua y 15 puntos conseguibles para aceite de girasol. La puntuación total para cada lote es la suma de la puntuación para el agua y el aceite.

A continuación está la tabla de puntuaciones para todos los lotes. La columna "número" denomina el ladrillo. Los tres números en cada una de las siguientes celdas de la tabla representan la puntuación para cada gota.

| Lote          | Número | BPS 339 |        | FPM 338 |        | mezcla |        |
|---------------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
|               |        | Agua    | Aceite | Agua    | Aceite | Agua   | aceite |
|               |        | 1/2/3   | 1/2/3  | 1/2/3   | 1/2/3  | 1/2/3  | 1/2/3  |
| 001, 011, 021 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 002, 012, 022 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 4/4/4  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 003, 013, 023 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 004, 014, 024 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 005, 015, 025 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 4/4/4  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/4  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 006, 016, 026 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 4/5/4  | 5/5/5  | 4/5/4  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/4/4  | 5/5/5  | 4/5/5  |
| 007, 017, 027 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 4/4/4  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
| 008, 018, 028 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/4/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/4/5  | 5/5/5   | 3/3/3  | 5/5/5  | 5/4/4  |
| 009, 019, 029 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 4/5/5  | 5/5/5   | 5/5/4  | 5/5/5  | 5/4/5  |
| 010, 020, 030 | 1      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |
|               | 2      | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5   | 5/5/5  | 5/5/5  | 5/5/5  |

La siguiente tabla muestra la puntuación final para cada lote:

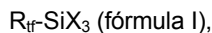
| Lote          | Número | Puntuación total |         |        |
|---------------|--------|------------------|---------|--------|
|               |        | BPS 339          | FPM 338 | Mezcla |
|               |        |                  |         |        |
| 001, 011, 021 | 1      | 30               | 30      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |
| 002, 012, 022 | 1      | 30               | 27      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |
| 003, 013, 023 | 1      | 30               | 30      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |
| 004, 014, 024 | 1      | 30               | 30      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |
| 005, 015, 025 | 1      | 30               | 27      | 30     |
|               | 2      | 30               | 29      | 30     |
| 006, 016, 026 | 1      | 30               | 28      | 28     |
|               | 2      | 30               | 28      | 29     |
| 007, 017, 027 | 1      | 30               | 27      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |
| 008, 018, 028 | 1      | 30               | 29      | 30     |
|               | 2      | 29               | 24      | 28     |
| 009, 019, 029 | 1      | 30               | 30      | 30     |
|               | 2      | 29               | 29      | 29     |
| 010, 020, 030 | 1      | 30               | 30      | 30     |
|               | 2      | 30               | 30      | 30     |

De esta tabla se puede ver que la mezcla reproduciblemente funciona casi tan bien como el BPS 339 por sí mismo y mucho mejor que lo esperado de una mezcla aproximadamente 1:1 de ambos silanos diferentes.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición reactiva no acuosa que comprende

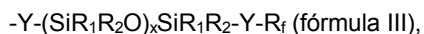
(a) por lo menos dos fluorosilanos diferentes cada uno de la misma fórmula general I



5 en donde

X se selecciona del grupo de alcoxi, haluro, oxima, carboxilo, fenóxido y poliéter, y

$R_f$  es un resto lineal, ramificado o cíclico de la fórmula general II o III



10 en donde

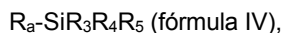
Y es un resto orgánico divalente seleccionado del grupo  $-(CH_2)_n-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CONH-$ ,  $-Ph-$ ,  $-SO_2-$ , y  $-SO_2NH-$ , en donde n es un número entero de 1 a 30,

$R_f$  es un grupo perfluoroalquileo lineal o ramificado de C2 a C7, en el que dichos fluorosilanos difieren en su número de átomos de carbono en  $R_f$  por lo menos en 2,

15  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente de restos orgánicos monovalentes,

X es un número entero de 0 a 5, y

(b) por lo menos un aminosilano de la fórmula general IV



en donde

20  $R_a$  es un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 7 átomos de carbono y por lo menos un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario, preferentemente protonado,

$R_3$  y  $R_4$  se seleccionan independientemente de  $-R_a$ ,  $-OR_6$  y/o  $-R_6$ , y

$R_5$  es  $-OR_6$ , y

$R_6$  es un resto lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 3 átomos de carbono y

25 un ácido en un intervalo de 20 a 50% en peso.

2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque los dos diferentes fluorosilanos están presentes en una relación en peso del fluorosilano con un grupo  $R_f$  con menos átomos de carbono al fluorosilano con un grupo  $R_f$  con más átomos de carbono entre 0,7 y 1,3.

30 3. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque  $R_f$  es un grupo de C4 y C5 para por lo menos los dos diferentes silanos, respectivamente.

4. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque X es

un haluro seleccionado del grupo de F, Br, Cl y I,

un alcóxido  $OR_7$  en donde  $R_7$  es un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C22,

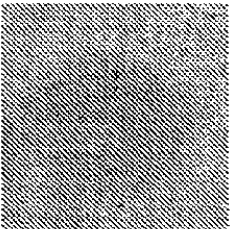
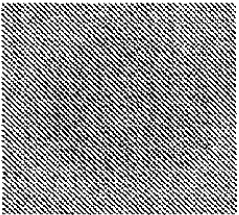
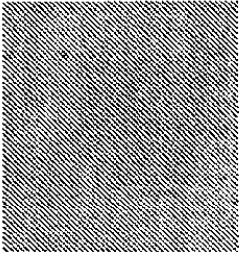
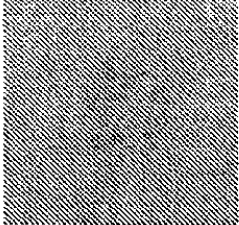
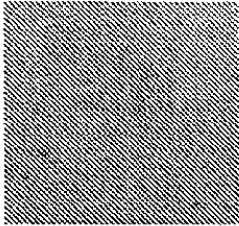
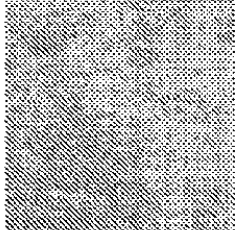
35 una oxima  $R_8R_9C=N-O$ , en donde  $R_8$  y  $R_9$  se seleccionan independientemente de grupos alquileo lineal o ramificado de C1 a C30, en donde  $R_8$  y  $R_9$  pueden ser iguales o diferentes, un resto carboxilo  $R_{10}CO_2$  en donde  $R_{10}$  es un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30,

un fenóxido  $M-Ph-O-$ , en donde M es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o

40 un poliéter seleccionado del grupo de poli(óxidos de alquileo) que contienen una o más de las siguientes unidades estructurales que se repiten  $(CH_2CH_2O)_q$  o  $(CH_3CHCH_2O)_q$  en donde q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminado con un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30.

5. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque Y es un resto seleccionado del grupo de  $-(CH_2)_o-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-(CH_2)_o-CO_2-(CH_2)_m-$ ,  $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_m$ ,  $-(CH_2)_o-CONH-(CH_2)_m$ ,  $-(CH_2)_o-Ph-(CH_2)_m-$ ,  $-(CH_2)_o-SO_2-(CH_2)_m$ , y  $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m$ ,  $-SO_2-O-$  y  $-SO_2NH-$ , en donde o es un número en el intervalo de 1 a 30 y m es un número en el intervalo de 0 a 30, en particular en el que el grupo orgánico divalente puede contener también grupos alquileo ramificado.
6. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque  $R_f$  es
- (a) seleccionado del grupo de  $CF_3CF_2-$ ,  $CF_3(CF_2)_3-$ ,  $C_3F_7-$ ,  $(CF_3)_2CF-$ ,  $C_4F_9-$ ,  $C_5F_{11}-$ , o  $C_6F_{13}-$  o
- (b) un poliéter perfluorado de la fórmula general V
- $$F-(CF_2)_r-(OC_3F_6)_s-(OC_2F_4)_t-(OCF_2)_u \text{ (fórmula V),}$$
- en donde r es un número entero en el intervalo de 1 a 3, y
- s, t, y u son independientemente números enteros en el intervalo de 0 a 200.
7. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque  $R_1$  o  $R_2$  se seleccionan independientemente del grupo de grupos alquileo lineal o ramificado de C1 a C30, grupos que contienen grupo aromático, grupos que contienen aminoalquilo, y grupos que contienen fluoroalquilo.
8. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque X,  $R_3$ ,  $R_4$  y/o  $R_5$  independientemente se seleccionan del grupo de grupos alcoxi, en particular grupos etoxi o metoxi.
9. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación molar de grupos  $R_f$  de fórmula I a grupos amino presentes en la fórmula IV está en el intervalo de 2:1 a 6:1, particularmente en el intervalo de 2,5:1 a 4:1.
10. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende adicionalmente un silano hidrófilo que se ajusta a la fórmula general
- $$R_{11}R_{12}MeSi-Y-Z \text{ (fórmula VI),}$$
- en donde  $R_{11}$  y  $R_{12}$  se seleccionan independientemente del grupo de  $R_3$  o Me, y
- Z es un grupo orgánico monovalente polar.
11. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende un ácido en un intervalo entre 30 y 40% en peso.
12. Un producto de condensación de fluorosilanos según la reivindicación 1 de la fórmula general I con restos como se define en las fórmulas generales II y/o III y un aminosilano de la fórmula general IV, obtenible por un tratamiento promovido catalíticamente de una mezcla de dichos fluorosilanos y dicho aminosilano por un tratamiento ácido.
13. Un producto de condensación según la reivindicación 12, caracterizado porque el ácido exhibe un valor del  $pK_a$  en el intervalo de 3 a 7, particularmente en el intervalo de 4 a 5,5.
14. Un agente protector de superficies que comprende la composición según la reivindicación 1 y/o el producto de condensación de la reivindicación 12 que comprende adicionalmente aditivos comunes para agentes protectores de superficies.
15. Un agente protector de superficies según la reivindicación 14, caracterizado porque comprende de 0,5 a 5% en peso de un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados del grupo de siliconas/siloxanos, compuestos acrílicos, derivados de melamina, y ceras.

**Figuras (1/1)**

| Puntuación | Mancha  |
|------------|---|
| 0          |    |
| 1          |    |
| 2          |   |
| 3          |  |
| 4          |  |
| 5          |  |