

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 163 753**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C09K 3/18, C11D 11/00

C11D 3/16, C03C 17/30

C04B 41/49, B05D 1/18

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **97917107.1**

⑧⑥ Fecha de presentación: **31.03.1997**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 891 402**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.1999**

⑤④ Título: **Método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato con baja concentración de silanos organofuncionales.**

③⑩ Prioridad: **02.04.1996 US 627690**

⑦③ Titular/es: **S.C. JOHNSON & SON, INC.**  
**1525 Howe Street**  
**Racine, WI 53403-2236, US**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2002**

⑦② Inventor/es: **Varanasi, P. Prabodh;**  
**Goelz, John F. y**  
**Munagavalasa, Murthy S.**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**01.02.2002**

⑦④ Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

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).

## DESCRIPCION

Método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato con baja concentración de silanos organofuncionales.

5 Esta invención se refiere a un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato por la aplicación repetida de silanos organofuncionales de baja concentración. El método puede llevarse a la práctica, por ejemplo, usando limpiadores de superficies duras, en operaciones de revestimiento por inmersión, para proporcionar resistencia a la abrasión o con sistemas de dispensación para tazas de re-

10 *Técnica antecedente*

Es bien conocido aplicar silanos organofuncionales a superficies para impartir repelencia al agua, para proporcionar una barrera protectora o para mejorar las propiedades de eliminación de la suciedad de las superficies tratadas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.005.028 y la patente de EE.UU. n° 4.005.030 describen diversas composiciones que contienen un organosilano y un tensioactivo. Se dice que las composiciones imparten ventajas de eliminación de la suciedad a superficies metálicas y a las vítreas cuando el organosilano está presente en una cantidad desde 0,2 a 20 ppm después de dilución con agua durante su uso.

Los silanos organofuncionales tienen (o forman por hidrólisis) grupos silanol reactivos. El grupo silanol puede entonces condensarse con un lugar reactivo en una superficie tratada, por ejemplo tal como los hidroxilos libres sobre una superficie de vidrio. Un silano que se ha condensado sobre la superficie tratada y que tiene un resto relativamente hidrófobo, es decir un grupo organofuncional, aumentará la hidrofobicidad de la superficie a la que está fijado. Se sabe que las superficies tratadas de este tipo tienen mejores propiedades de eliminación de la suciedad, inhiben la deposición de manchas e incluso pueden ser resistentes a arañazos o a abrasión.

Los silanos organofuncionales son un componente de soluciones de limpieza relativamente caro. Así, sería comercialmente ventajoso un método que proporcione las realzadas características de limpieza de soluciones que contienen el silano organofuncional pero que reduzca la concentración de silano empleado. Un objeto de esta invención es proporcionar un método de aumentar la hidrofobicidad de una superficie tratada mediante la aplicación a esa superficie, repetidamente, de una solución que contenga niveles relativamente bajos de un silano organofuncional.

**Descripción de la invención**

Esta invención se refiere a un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato aplicando a la superficie una solución con menos de 0,2 ppm de un silano organofuncional y repitiendo la aplicación un número eficaz de veces para aumentar la hidrofobicidad de la superficie tratada. Sorprendentemente, se ha descubierto que la aplicación repetida a la superficie de un sustrato de niveles muy bajos de soluciones que contienen silanos organofuncionales, preferiblemente entre 0,001 ppm y 0,1 ppm, lo más preferiblemente entre 0,01 ppm y 0,1 ppm, da como resultado un aumento relativamente rápido (en oposición a una exposición continua) de la hidrofobicidad de la superficie tratada. Así, este método proporciona una manera ventajosa de modificar la superficie de un sustrato para mejorar las propiedades de limpieza de la superficie, por ejemplo eliminación de la suciedad o repulsión de la suciedad aumentada, con un nivel relativamente bajo de silano organofuncional.

En adelante, se exponen métodos de acuerdo con la presente invención en las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones subordinadas se exponen realizaciones preferidas.

Una realización preferida del método de esta invención comprende las operaciones de (a) aplicar a la superficie de un sustrato una solución con menos de 0,2 ppm, preferiblemente 0,001 a 0,1 ppm, lo más preferiblemente 0,01 a 0,1 ppm de un silano organofuncional; (b) retirar la solución de la superficie preferiblemente enjugando, secando o dejando que la solución se evapore; y (c) repetir las operaciones (a) y (b) hasta que la superficie exhiba un aumento de la hidrofobicidad. La operación de aplicación incluye, por ejemplo, pulverización o inmersión, o cualquier otra manera de introducir la solución en la superficie del sustrato.

Todavía otro aspecto de la invención está dirigido a un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato sumergido en agua, que comprende las operaciones de aplicar al agua una solución que contiene un silano organofuncional en una cantidad eficaz para proporcionar 0,001 a 0,1 ppm,

preferiblemente 0,01 ppm a 0,1 ppm, de dicho silano en el agua y repetir la operación de aplicar al agua dicha solución que contiene silano organofuncional un número eficaz de veces para aumentar la hidrofobicidad de la superficie sumergida en el agua. Esta realización del método de esta invención es aplicable particularmente a sistemas de dispensación para tazas de retretes.

5

**Descripción detallada de la invención**

El método de esta invención puede llevarse a la práctica con cualquier solución que contenga un silano organofuncional capaz de fijarse a sitios reactivos en la superficie de un sustrato. Sustratos de ese tipo incluyen, por ejemplo, vidrio, porcelana, materiales cerámicos, metales, materiales vitrificados y similares.

Los silanos organofuncionales que son útiles en la presente invención incluyen los representados por la fórmula

15



en donde A es hidroxilo o un grupo hidrolizable, B es un grupo alquilo de desde 1 a 4 átomos de carbono y D es un grupo hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo con 3 a 22 átomos de carbono, fenilo, o un hidrocarburo sustituido con 1 a 30 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo oxígeno o nitrógeno o sales de tales grupos hidrocarbonados sustituidos.

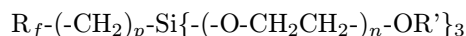
20

Los silanos organofuncionales que pueden ser usados en esta invención son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la publicación internacional PCT n° WO 92/14810, cuya descripción se incorpora aquí a modo de referencia, describe ciertos organosilanos que contienen grupos hidrolizables, especialmente organosilanos funcionales con amonio cuaternario, que pueden formar soluciones transparentes en medios acuosos que son estables durante amplios períodos de tiempo al incluir un compuesto orgánico sin silicio, soluble en agua, de amonio cuaternario junto con tensioactivos no iónicos, anfóteros, sarcosina aniónica o ciertos tensioactivos catiónicos.

25

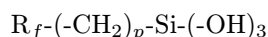
Otro silano organofuncional útil se describe en la publicación internacional PCT n° WO 95/23804, cuya descripción se incorpora aquí a modo de referencia. Esta publicación describe un silano hidrolizado obtenido al emulsionar un alcoxisilano hidrolizable representado por la fórmula:

30



en donde  $R_f$  es un radical perfluoroalquilo de 3 a 18 átomos de carbono, cada  $R'$  es, independientemente, un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono,  $p$  es 2 a 4 y  $n$  es 2 a 10, con una cantidad eficaz de un emulsionante de un valor HLB suficientemente alto para mantener simultáneamente el compuesto alcoxisilano hidrolizable en un estado en esencia totalmente hidrolizado mientras se inhibe la autocondensación del alcoxisilano hidrolizado. Se cree que estos alcoxisilanos se hidrolizan a hidroxisilanos representados por la fórmula:

40



que no se autocondensan sustancialmente cuando el emulsionante está presente.

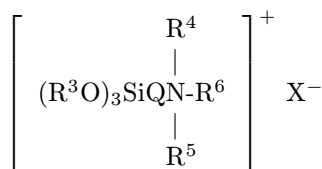
45

Una emulsión acuosa de alcoxisilano similar, pero no fluorada, que es útil en la presente invención es TLF-8291, disponible de E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware. Se cree que TLF-8291 contiene alquil-(de  $C_{18}$ )-trialcoxisilano hidrolizado (aproximadamente 10% en peso de la emulsión) en combinación con cloruro de tetraalquil( $C_{8-18}$ )-amonio (30 a 40% en peso del silano) en agua.

50

Todavía otro silano organofuncional útil que puede emplearse en el método de esta invención está representado por la fórmula:

55



60

en donde  $R^3$  es un grupo alquilo inferior hidrolizable con 1 a 6 átomos de carbono, son cada uno independientemente,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$ , grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, Q es un radical alquilenilo

## ES 2 163 753 T3

con 1 a 6 átomos de carbono y X es un halógeno. Silanos cuaternarios hidrolizables particularmente preferidos incluyen, sin limitación, cloruro de 3-(trimetoxisilil)-propil-dimetiloctadecilamonio (disponible como Silano Cuaternario Dow Corning Q9-6346 o DC 5772 de Dow Corning Corp., Midland, Michigan) y cloruro de 3-(trimetoxisililpropil)-didecilmetil-amonio (disponible como Y-11724 Requat Antimicrobial Liquid de Sanitized, Inc., New Preston, Connecticut).

Generalmente, el silano organofuncional es una solución acuosa. Preferiblemente, el agua es destilada o desionizada para separar minerales u otros contaminantes. Opcionalmente, de 0,1 a 25 % en peso de la solución acuosa total pueden ser disolventes solubles en agua tales como butil-carbitol, monometiléter de dipropilenglicol, propilenglicol, carbitol, metoxipropional, glicerol, isopropanol y etanol.

Preferiblemente, las soluciones de silano organofuncional empleadas en esta invención contienen tensioactivos. Los tensioactivos pueden ayudar en la estabilización de las soluciones de silano organofuncional, tal como se describe en las solicitudes, en tramitación junto con la presente, presentadas contemporáneamente [n<sup>os</sup> de expediente J-2281 y J-2410] tituladas, respectivamente, "Formulación alcalina de limpieza que contiene un silano hidrolizado y método para aplicar la misma" y "Formulación ácida de limpieza que contiene un agente modificador de superficies y método de analizar la misma", cuyas descripciones se incorporan a modo de referencia como si se desarrollaran completamente aquí.

También es preferible incluir al menos un tensioactivo en la solución acuosa que contiene el silano organofuncional cuando el método de esta invención se lleva a la práctica en un sistema de dispensación para depósitos de tazas de retretes, tal como una Botella Automática Vanish<sup>®</sup> comercialmente usada por S.C. Johnson & Son, Inc., Racine, Wisconsin. La Botella Automática Vanish<sup>®</sup> descarga una solución limpiadora en el depósito de las tazas de retretes en una cantidad fija cuando la tapa más externa de la botella se levanta contra la gravedad mientras la botella es mantenida en una posición invertida. Un dispensador ejemplar se describe en la patente de EE.UU. n<sup>o</sup> 4.915.260, cuya descripción se incorpora aquí como si se desarrollara completamente. Cuando un sistema de dispensación para depósitos de tazas de retretes de este tipo se emplea en el método de esta invención es preferible incluir al menos un nivel bajo de tensioactivo en la solución que contiene el silano organofuncional para asegurar que la solución es descargada desde el sistema. Se cree que el tensioactivo preferido es el que da lugar a que una solución acuosa forme espuma, tal como Neodol<sup>®</sup> 91-6, [RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>NH, en donde R es 9 a 11 átomos de carbono y n es aproximadamente 6] disponible de Shell Chemical Co., Houston, Texas. Generalmente, el nivel de tensioactivo puede estar aproximadamente alrededor de la concentración crítica de micela aunque para su uso en el método de esta invención se contempla cualquier cantidad de tensioactivo que permita el aumento en hidrofobicidad del sustrato tratado.

La solución que contiene silano organofuncional puede ser aplicada por cualquier medio que transfiera la solución a la superficie del sustrato. Generalmente, tales medios incluyen pulverización, vertido e inmersión. Preferiblemente, la solución es aplicada por inmersión o pulverización usando cualquier sistema de inmersión o pulverización convencional o recipiente de pulverización bien conocidos por los expertos en la técnica.

Después de que la solución se ha aplicado al sustrato, la solución se retira, por ejemplo, enjugando, secando, calentando o simplemente dejando que la solución se evapore en condiciones ambiente. No se cree que sea crítico el período de tiempo durante el que la solución que contiene el silano organofuncional se pone en contacto con el sustrato. Generalmente, la solución aplicada se deja en contacto con el sustrato antes de retirarla durante al menos 10 segundos. Después de que la solución se ha retirado del sustrato, la operación de aplicar y retirar la solución que contiene silano organofuncional se repite de manera que el sustrato sea sometido a una pluralidad de tratamientos.

El número de veces que se aplica al sustrato la solución de silano organofuncional variará dependiendo de la concentración de silano de la solución, los medios de aplicación y la hidrofobicidad deseada. En general, el número de aplicaciones proporcionará un aumento en la hidrofobicidad que exhibe al menos un aumento de 5 grados en el ángulo de contacto en avance, preferiblemente al menos un aumento de 10 grados y lo más preferiblemente al menos un aumento de 20 grados si se compara con un ángulo de contacto en avance del sustrato no revestido. Típicamente, la hidrofobicidad aumentará con un número creciente de aplicaciones hasta que se alcanza un valor meseta. La concentración de silano organofuncional de la solución y el número de aplicaciones para una cantidad deseada de modificación de la superficie puede ser verificada fácilmente sin una excesiva experimentación por un experto en la técnica.

Como se ha señalado previamente, las soluciones que contienen organosilano empleadas en el método de esta invención tienen una concentración de menos de 0,2 ppm de silano organofuncional. Preferi-

## ES 2 163 753 T3

blemente, el silano organofuncional está presente en una cantidad entre 0,001 ppm y 0,1 ppm, lo más preferiblemente 0,01 ppm a 0,1 ppm.

Otra realización de esta invención está dirigida a un método para impartir hidrofobicidad a la superficie de un sustrato sumergido en agua. Este aspecto de la invención comprende las operaciones de aplicar un silano organofuncional al agua para lograr una concentración de silano organofuncional de menos de 0,2 ppm y repetir la operación de aplicación un cierto número de veces hasta que el sustrato tenga un nivel deseado de hidrofobicidad.

Típicamente, esta realización se lleva a la práctica en un sistema de dispensación para tazas de retretes. Sistemas de dispensación de este tipo son bien conocidos por los expertos en la técnica. El volumen medio de agua presente en una taza de retrete y su depósito pueden calcularse. Usando este cálculo junto con el conocimiento de la velocidad de dispensación del sistema de dispensación, un experto en la técnica puede verificar fácilmente la concentración de silano organofuncional necesaria en el sistema de dispensación para obtener una concentración de silano organofuncional de menos de 0,2 ppm en el agua contenida en el depósito y en la taza de un retrete. Se cree que la modificación superficial de las tazas de cerámica o de porcelana al aumentar la hidrofobicidad mejora la facilidad de limpieza y también inhibe la deposición de suciedad y minerales incluso cuando se emplean niveles relativamente bajos de silanos organofuncionales.

Los Ejemplos que siguen están previstos como una ilustración de ciertas realizaciones preferidas de la invención y no implican una limitación de la invención.

### Ejemplo 1

Se preparó una solución acuosa que contenía 0,1 ppm de un silano organofuncional, Dow Corning A9-6346 (cloruro de 3-(trimetoxisilil)propildimetiloctadecilamonio). La solución que contenía el silano organofuncional se aplicó a una baldosa de cerámica vitrificada (antes de su uso, la baldosa de cerámica se había limpiado con un limpiador Comet) sumergiendo la baldosa en la solución a intervalos de 15 segundos. Después de cada inmersión la baldosa se secó con toallitas de papel Kleenex®. La hidrofobicidad de la baldosa tratada se midió usando una técnica de ángulo de contacto.

### Ángulo de contacto

Se midieron dos ángulos, es decir los ángulos de contacto en avance y en retroceso con una gota cautiva de agua desionizada situada sobre una baldosa revestida usando un goniómetro y software Drop®, disponible del Profesor Finn K. Hansen, Departamento de Química, Universidad de Oslo, Noruega. Una gota de agua desionizada se colocó en la superficie horizontal de la baldosa y se observó en corte transversal a través de un telescopio. El goniómetro se usó para medir el ángulo. El ángulo de visión estaba justo ligeramente fuera de la horizontal, así el borde de la gota y su imagen reflejada eran las dos visibles. Esto permitía que la tangente se determinara precisamente en el punto de contacto entre la gota y la superficie.

El ángulo fue en avance añadiendo líquido lentamente desde una jeringuilla montada por encima de la gota. La aguja se dejó en la gota después de la adición y el ángulo se midió inmediatamente (en el espacio de 10 segundos a 15 segundos) después de la adición del agua desionizada. El ángulo en retroceso se midió extrayendo pequeñas cantidades de líquido haciéndolas entrar de nuevo en la jeringuilla. A mayor ángulo (medido en grados), tanto en avance como en retroceso, mayor hidrofobicidad de la baldosa.

Las medidas de ángulo de contacto para la baldosa de cerámica tratada con 0,1 ppm de Dow Corning Q9-0346 se exponen en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

N° de capas	Ángulo en avance		Ángulo en retroceso	
	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0	-	-	~0	~0
1	24,6	5,1	~0	~0
3	23,8	-	-	-

# ES 2 163 753 T3

TABLA 1 (Continuación)

N° de capas	Ángulo en avance		Ángulo en retroceso	
	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
5	52,3	5,1	21,6	1,9
10	69,9	4,1	26,8	3,2
20	73,6	3,8	23,5	8,9
35	76,6	3,0	24,1	5,8
55	78,9	2,7	26,2	1,0
80	87,5/85,6	2,7/3,5	43,2/49,3	1,2/4,7
110	89,4	0,1	44,9	22,9
150	87,9	3,1	47,6	8,1
200	90,9	1,0	56,1	4,7
250	91,7	1,5	63,3	2,6

Los resultados muestran un aumento significativo en la hidrofobicidad de la superficie tratada de la baldosa de cerámica usando múltiples o repetidas aplicaciones con una solución que contenga un nivel muy bajo de silano organofuncional. El tiempo total requerido para impartir un cierto nivel de hidrofobicidad con la inmersión múltiple descrita anteriormente era significativamente menor que el requerido si la solución se dejaba en contacto continuamente con el sustrato.

## Ejemplo 2

La misma solución que contenía el silano organofuncional usada en el Ejemplo 1 se aplicó a baldosas de cerámica vitrificada de una forma similar, con la excepción de que la baldosa se limpiaba con acetona antes de su uso. Los resultados de las mediciones del ángulo de contacto se exponen en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2

N° de capas	Ángulo en avance	Ángulo en retroceso
0	38,1	0
1	49,3	19
2	62,3	25
3	73,5	26,1
5	83,9	23,6
10	82,8	18,7
20	82,6	18,5
35	87,3	30,2

## ES 2 163 753 T3

TABLA 2 (Continuación)

	N° de capas	Ángulo en avance	Ángulo en retroceso
5	55	89,6	-
	80	88,6	38,9
10	110	90,8	54,8
	150	90,9	61,1

Estos resultados muestran también la aumentada hidrofobicidad de la baldosa de cerámica tratada usando una solución acuosa que contenía sólo 0,1 ppm de un silano organofuncional con aplicación repetida.

### Ejemplo 3

La solución que contenía silano organofuncional usada en el Ejemplo 1 se empleó para revestir portaobjetos (enjuagados con agua desionizada y secados con pañuelos de papel Kleenex®). Los portaobjetos se sumergieron en la solución durante un período de tiempo especificado y después se lavaron con agua desionizada y se secaron con un pañuelo de papel Kleenex® antes de la medición del ángulo de contacto. La duración del tiempo de contacto con la solución que contiene el silano organofuncional y las mediciones del ángulo de contacto se exponen en la Tabla 3 siguiente.

TABLA 3

	Tiempo de contacto (min.)	Ángulo medio en avance	Ángulo medio en retroceso
30	0,25	42,1	8,0
	0,5	41,2	7,7
35	1	42,6	8,9
	2	38,7	8,7
40	4	40,4	9,1
	8	43,5	12,5
45	16	44,3	8,6
	32	58,0	18
50	64	51,7	14,7
	1050	77,4	36,8

Estos resultados muestran que aunque la hidrofobicidad impartida al sustrato aumenta después de una exposición relativamente larga (por ejemplo, 1050 minutos), había sorprendentemente una pequeña diferencia entre un tiempo de exposición de 0,25 minutos y 16 minutos. Este fenómeno es muy ventajoso para aplicaciones tales como con un limpiador de superficies duras, en donde el usuario sólo desea un tiempo de contacto corto antes de retirarlo.

### Ejemplo 4

Varios sistemas de dispensación automáticos para depósitos de tazas de retretes se cargaron con una solución que contenía silano organofuncional que proporcionaba 0,1 ppm de silano organofuncional y 0,05 ppm de Neodol 91-6 en el agua de la taza del retrete después de que se descargara el agua de los

## ES 2 163 753 T3

retretes. Muestras de las baldosas de cerámica se limpiaron primero con Comet<sup>®</sup> usando toallitas de papel Teri Wipe<sup>®</sup>. Antes de colocar el sistema de dispensación para depósitos de tazas de retretes en los depósitos de los retretes, los retretes se descargaron varias veces para enjuagar las muestras de cerámica. Los retretes se descargaron simultáneamente a intervalos de dos minutos. De cada taza se sacó una muestra de cerámica después de 10, 20, 40, 60 y 100 descargas y se midieron los ángulos de contacto. Los resultados se exponen en la Tabla 4 siguiente.

TABLA 4

N° de descargas	Ángulo en avance		Ángulo en retroceso	
	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
10	32,5	4,8	13	4,6
20	38,3	4,3	14,1	2,6
40	37,5	5,8	12,2	2,6
60	67,0	7,2	36,1	6,2
100	62,7	5,8	28,7	6,6

Estos resultados ilustran que un sistema automático de dispensación para tazas de retretes que usa el método de esta invención puede impartir una hidrofobicidad significativa a la superficie de la taza de retrete por la introducción de un nivel muy bajo de silano organofuncional en el agua del retrete con cada descarga.

### Ejemplo 5

Se llevó a cabo un experimento similar al mostrado en el Ejemplo 4, con la excepción de que los retretes se descargaron a intervalos de treinta minutos. Los resultados se exponen en la Tabla 5 siguiente.

TABLA 5

N° de descargas	Ángulo en avance		Ángulo en retroceso	
	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
5	17,3	3,9	-	-
10	19,0	1,6	-	-
20	16,6	2,1	-	-
40	34,9	2,8	9,5	0,6
60	58,7	2,2	28,0	3,1
100	79,0	7,1	54,7	1,9
160	69,0	6,5	25,2	6,0
190	83,1	7,7	43,2	15,3
310	72,0	7,9	38,4	0,5
310	78,5	0,7	-	-

\* antes de enjuagar con agua desionizada



## ES 2 163 753 T3

Estos resultados confirman los descubrimientos mostrados en el Ejemplo 4 cuando se emplea un intervalo entre descargas de 30 minutos.

### Ejemplo 6

Se preparó una solución que contenía silano organofuncional similar a la del Ejemplo 1, con la excepción de que en la solución estaba presente silano organofuncional Q9-6346 en una concentración de 0,1 ppm. La solución se ensayó de una forma similar a la descrita en el Ejemplo 1 y los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 6 siguiente.

TABLA 6

Nº de capas	Ángulo medio en avance (grados)	Ángulo medio en retroceso (grados)
Superficie desnuda	11,0	-
10 capas	42,9	-
30 capas	68,9	24,4
100 capas	77,9	32,2

Estos resultados muestran que se logra un significativo aumento en la hidrofobicidad incluso cuando al sustrato de la baldosa de cerámica se le aplicaba repetidamente una solución que contenía 0,01 ppm de silano organofuncional.

Para los expertos en la técnica serán evidentes otras variaciones y modificaciones de esta invención. Esta invención no tiene otras limitaciones que las expuestas en las siguientes reivindicaciones.

### Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona las realizadas características de limpieza de soluciones que contienen silanos organofuncionales pero reduce ventajosamente la concentración del silano empleado. Adicionalmente, el método de esta invención puede ser utilizado en una gran variedad de superficies tales como porcelana, vidrio, materiales cerámicos, metales, materiales vitrificados y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato, que comprende las operaciones de aplicar a dicha superficie una solución con menos de 0,2 ppm de un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional se representa por la fórmula:



en donde R<sup>3</sup> es un grupo alquilo inferior hidrolizable con 1 a 6 átomos de carbono, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, son cada uno independientemente, grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, Q es un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono y X es un halógeno, y repetir la operación de aplicación hasta que un ángulo de contacto en avance de agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de que se aplique a dicha superficie el silano organofuncional.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho silano organofuncional está presente en dicha solución en una cantidad entre 0,001 ppm y 0,1 ppm.

3. Un método según la reivindicación 2, en el que dicho silano organofuncional es cloruro de 3-(trimetoxisilil)-propildimetiloctadecilamonio o cloruro de 3-(trimetoxisilil-propil)didecilmetilamonio.

4. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato, que comprende las etapas de aplicar a dicha superficie una solución con menos de 0,2 ppm de un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional está representado por la fórmula



en donde A es hidroxilo o un grupo hidrolizable, B es un grupo alquilo de desde 1 a 4 átomos de carbono y D es un grupo hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo con 3 a 22 átomos de carbono, fenilo, o un hidrocarburo sustituido con 1 a 30 átomos de carbono, y que contenga al menos un grupo oxígeno o nitrógeno o sales de tales grupos hidrocarbonados sustituidos, y repetir la operación de aplicación hasta que un ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de aplicar a dicha superficie cualquier silano organofuncional.

5. Un método según la reivindicación 4, en el que dicho silano organofuncional es un alquil C<sub>18</sub>-trialcoxisilano hidrolizado.

6. Un método según la reivindicación 1, en el que dicha operación de aplicación comprende pulverización, vertido o inmersión.

7. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato, que comprende las operaciones de

(a) aplicar a dicha superficie una solución con 0,001 ppm a 0,1 ppm de un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional está representado por la fórmula:



en donde R<sup>3</sup> es un grupo alquilo inferior hidrolizable con 1 a 6 átomos de carbono, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente, grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, Q es un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono y X es un halógeno;

## ES 2 163 753 T3

(b) retirar dicha solución de dicha superficie; y

(c) repetir las operaciones (a) y (b) hasta que un ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de que se aplique a dicha superficie cualquier silano organofuncional.

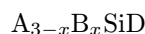
8. Un método según la reivindicación 7, en donde dicha operación de aplicación comprende pulverización, vertido o inmersión.

9. Un método según la reivindicación 7, en el que dicha operación de eliminación comprende enjuagar, secar o evaporar dicha solución.

10. Un método según la reivindicación 7, en el que dicho silano organofuncional es cloruro de 3-(trimetoxisilil)-propildimetiloctadecilamonio o cloruro de 3-(trimetoxisilil-propil)didecilmetilamonio.

11. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato que comprende las operaciones de

(a) aplicar a dicha superficie una solución con 0,001 ppm a 0,1 ppm de un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional está representado por la fórmula:



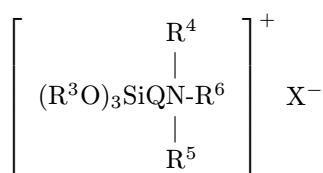
en donde A es hidroxilo o un grupo hidrolizable, B es un grupo alquilo de desde 1 a 4 átomos de carbono y D es un grupo hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo con 3 a 22 átomos de carbono, fenilo, o un hidrocarburo sustituido con 1 a 30 átomos de carbono, y que contenga al menos un grupo oxígeno o nitrógeno o sales de tales grupos hidrocarbonados sustituidos;

(b) retirar dicha solución de dicha superficie; y

(c) repetir las operaciones (a) y (b) hasta que un ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de que se aplique a dicha superficie cualquier silano organofuncional.

12. Un método según la reivindicación 11, en el que dicho silano organofuncional es alquil C<sub>18</sub>-trialcoxisilano hidrolizado.

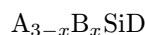
13. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato sumergido en agua, que comprende las operaciones de aplicar al agua un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional está representado por la fórmula:



en donde R<sup>3</sup> es un grupo alquilo inferior hidrolizable con 1 a 6 átomos de carbono, son cada uno independientemente, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, Q es un radical alquilenilo con 1 a 6 átomos de carbono y X es un halógeno, en una cantidad eficaz para proporcionar de 0,001 ppm a 0,1 ppm de dicho silano organofuncional en el agua y repetir dicha operación de aplicación hasta que un ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de que se aplique a dicha superficie cualquier silano organofuncional.

14. Un método según la reivindicación 13, en el que dicho silano organofuncional es cloruro de 3-(trimetoxisilil)-propildimetiloctadecilamonio o cloruro de 3-(trimetoxisilil-propil)didecilmetilamonio.

15. Un método para impartir hidrofobicidad a una superficie de un sustrato sumergido en agua que comprende las operaciones de aplicar al agua un silano organofuncional, en donde dicho silano organofuncional está representado por la fórmula:



en donde A es hidroxilo o un grupo hidrolizable, B es un grupo alquilo de desde 1 a 4 átomos de carbono y D es un grupo hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo con 3 a 22 átomos de carbono, fenilo, o un hidrocarburo sustituido con 1 a 30 átomos de carbono, y que contenga al menos un grupo oxígeno o nitrógeno o sales de tales grupos hidrocarbonados sustituidos, en una cantidad  
 5 eficaz para proporcionar de 0,001 a 0,1 ppm de dicho silano organofuncional en el agua y repetir dicha operación de aplicación hasta que un ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie de dicho sustrato sea al menos 5 grados mayor que el ángulo de contacto en avance del agua sobre dicha superficie antes de que se aplique a dicha superficie cualquier silano organofuncional.

10 16. Un método según la reivindicación 15, en el que dicho silano organofuncional es un alquil C<sub>18</sub>-trialcoxisilano.

15

20

25

30

35

40

45

50

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---