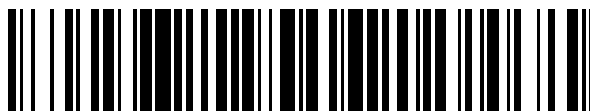


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 462**

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

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06807381 .6**
96 Fecha de presentación: **18.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1940974**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Silanos mixtos**

30 Prioridad:
26.10.2005 EP 05110033

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
**NANOGATE AG
ZUM SCHACHT 3
66287 QUIERSCHIED-GÖTTELBORN, DE y
DOW CORNING LIMITED**

72 Inventor/es:
**DANZEBRINK, Rolf;
ZIMMERMANN, Lucia;
BUTLER, Derek, William y
HUPFIELD, Peter, Cheshire**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 462 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Silanos mixtos

5 La invención se refiere a un procedimiento no acuoso para preparar una composición reactiva que comprende un fluorosilano y un aminosilano, a un producto de condensación de dicho fluorosilano y dicho aminosilano, y a un agente protector de superficies hecho con él.

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.

10 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.

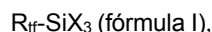
20 El documento EP 0738771 A1 describe composiciones acuosas que comprenden silanos perfluorados de cadena larga y aminosilanos. Se describe que las composiciones que comprenden menos de 90% de agua poseen auto inestabilidad.

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

25 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 por un procedimiento no acuoso para preparar una composición reactiva de

30 a) por lo menos un fluorosilano de la fórmula general I



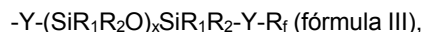
en la que

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

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

35 $-Y-R_r$ (fórmula II)

o



en las que

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

R_r es un grupo perfluoroalquileno lineal o ramificado de C1 a C30,

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

45 $R_a-SiR_3R_4R_5$ (fórmula IV),

en la que

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,

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de -R_a, -OR₆ y/o -R₆, y

5 R₅ es -OR₆, y

R₆ es un resto lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, seguido de un tratamiento ácido no acuoso.

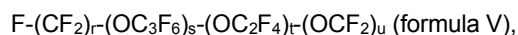
Protonado en el sentido de la invención no significa necesariamente una carga positiva sobre el átomo de nitrógeno. Solo significa que por lo menos un átomo de hidrógeno está conectado al átomo de nitrógeno.

10 La composición según la presente invención es preferentemente 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. La composición comprende menos de 0,1% en peso de agua. Esto es de particular ventaja, 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.

20 Preferentemente, R_f comprende de 1 a 8 átomos de carbono. Particularmente, R_f es

(a) seleccionado del grupo de CF₃-, CF₃CF₂-, CF₃(CF₂)₃-, C₃F₇-, (CF₃)₂CF-, C₄F₉-, C₅F₁₁-, o C₆F₁₃- o

(b) un poliéter perfluorado de la fórmula general V



en la que r es un número entero en el intervalo de 1 a 3, y

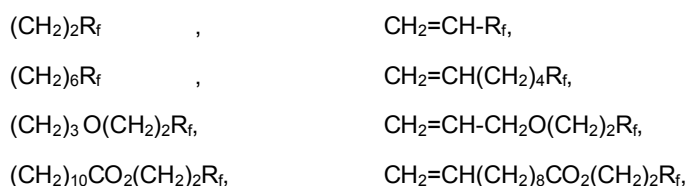
25 s, t, y u son independientemente números enteros en el intervalo de 0 a 200. Estos poliéteres perfluorados pueden preferentemente ser homopolímeros o copolímeros de bloques que comprenden unidades seleccionadas del grupo -(CF(CF₃)-CF₂-O)-, -(CF₂-CF₂-CF₂-O)-, -(CF₂-CF₂)-. Estos restos poliéter están terminados preferentemente con R_f como se define anteriormente.

30 R₅ y R₆ son preferentemente iguales o diferentes. Los ejemplos de tales grupos son grupo alquilo 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.

35 Ventajosamente, X es un haluro seleccionado del grupo de F, Br, Cl y I, un alcóxido OR₇ en el que R₇ es un grupo alquilo lineal o ramificado de C1 a C22, una oxima R₈R₉C=N-O, en la que R₈ y R₉ se seleccionan independientemente de grupos alquilo lineal o ramificado de C1 a C30, en la que R₈ y R₉ pueden ser iguales o diferentes, un resto carboxilo R₁₀CO₂ en la que R₁₀ es un grupo alquilo lineal o ramificado de C1 a C30, un fenóxido M-Ph-O, en la que M es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o un poliéter seleccionado del grupo de poli(óxidos de alquilo) que contiene uno o más de las siguientes unidades estructurales que se repiten (CH₂CH₂O)_q o (CH₃CHCH₂O)_q en las que q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminado con un grupo alquilo lineal o ramificado de C1 a C30.

40 Preferentemente, Y es un resto seleccionado del grupo de -(CH₂)_o-, -CO₂-, -(CH₂)_o-CO₂-(CH₂)_m-, -(CH₂)_o-O-(CH₂)_m-, -(CH₂)_o-CONH-(CH₂)_m-, -(CH₂)_o-Ph-(CH₂)_m-, -(CH₂)_o-SO₂-(CH₂)_m-, y -(CH₂)_o-SO₂NH-(CH₂)_m-, -SO₂-O-, -SO₂NH-, -CH₂=CH-, y -CH₂=CH-(CH₂)_o-, en las que 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 alquilo ramificado.

45 Y-R_f puede comprender preferentemente una unidad de una olefina de partida y preferentemente es un resto seleccionado del grupo





R_f es preferentemente un grupo perfluoroalquileo lineal o ramificado de C1 a C30, en particular seleccionado del grupo CF_3 -, CF_3CF_2 -, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3$ -, y $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -.

R_f puede preferentemente ser también un poliéter perfluorado de la fórmula general V



en la que q es un número entero en el intervalo de 1 a 3; m , n , y o son independientemente números enteros en el intervalo de 0 a 200.

Ventajosamente, R_f es un resto alquilo perfluorado lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, y R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de $-\text{R}_f$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}_f$, $-\text{OR}_6$ y/o $-\text{R}_6$, y en la que R_3 es $-\text{OR}_6$.

10 Preferentemente, 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.

15 Preferentemente, en la composición la relación molar de grupos R_f 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 de particular ventaja, si R_f 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_a 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_f o $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_f$ y/o como mucho uno, en particular ninguno de R_3 , R_4 , y R_5 es R_a , 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.

Dicho fluorosilano puede 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.

X, R_3 , R_4 , y/o R_5 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.

35 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 $-\text{NH}_2$ o sustituido, en particular con uno o dos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, grupos fenilo o grupos ciclohexilo. Preferentemente, el grupo amino está unido a una cadena alquílica lineal. Estas características dan como resultado disoluciones, emulsiones o dispersiones particularmente estables.

40 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.

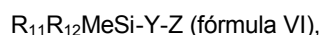
45 El problema subyacente en la presente invención se resuelve por un procedimiento que prepara una composición reactiva combinando un fluorosilano y un aminosilano cada uno según la composición de la presente invención seguido de un tratamiento ácido. El tiempo de reacción para la protonación está preferentemente en un intervalo de 1 a 20 minutos, incluso más preferentemente en un intervalo de 5 a 15 min. La temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 40 a 80°C, incluso más preferentemente en un intervalo de 60 a 75°C.

50 En una realización adicional, el problema subyacente en la presente invención se resuelve con un producto de condensación de un fluorosilano de la fórmula general II y/o III y un aminosilano de la fórmula general IV (mezcla maestra), obtenible por un tratamiento ácido no acuoso de una mezcla de dicho fluorosilano y dicho aminosilano.

Este producto de condensación es no acuoso. 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.

- 5 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.

- 10 Es de particular ventaja, si el fluorosilano experimenta 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



- 15 en la que R_{11} y R_{12} se seleccionan independientemente del grupo de R_3 o Me, y

Z es un grupo orgánico monovalente polar.

- 20 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.

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

- 30 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.

- 35 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.

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

- 40 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.

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

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.

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

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.

5 Dicho agente protector de superficies según la presente invención puede comprender preferentemente un disolvente o una mezcla de disolventes, en la que el disolvente o la mezcla de disolventes tiene una constante dieléctrica de por lo menos 30 medida a 20°C. Es de particular ventaja 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.

10 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.

15 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.

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.

20 La invención es de particular ventaja, 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.

25 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.

30 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).

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.

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

40 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.

45 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:

50 FTS = 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctiltrimetoxisilano

B3958 = nonafluorohexil-1,1,2,2-H-trimetoxisilano

AMMO = 3-aminopropiltrimetoxisilano

AMEO = 3-aminopropiltrimetoxisilano

HAC = ácido acético (ácido acético glacial al 100%)

HOOC = ácido fórmico (100%)

HCl = ácido clorhídrico (37%)

B2858 = heptafluoroisohexil-1,1,2,2,3,3-H-trimetoxisilano

5 Ejemplo de referencia 1: Agente protector de superficies para piedra

A 6 g de nonafluorohexil-1,1,2,2-H-trimetoxisilano (B3958), se añadieron 12 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos para formar la composición. Se añadieron 4 g de ácido acético concentrado y se agitó durante 5 minutos, a los que se añadieron 1,3 g de agua desionizada a reflujo para formar el producto de condensación. Este producto de condensación se diluyó con 400 g de metanol. Se añadieron 20 g de la emulsión de silicona Z 66-83 (Dow Corning) para formar el agente protector de superficies. Se aplicaron 500 g de este agente protector de superficies a 1 m² de arena-caliza y se secó durante 5 días. Después de secar, las manchas de aceite de oliva, té verde, café, vino tinto, coca-cola y ketchup se podían limpiar fácilmente usando agua y toalla.

La captación de agua después de 24 h era aproximadamente de 260 g/m².

15 Ejemplo de referencia 2: Agente protector de superficies para madera

Se agitaron 3 g de nonafluorohexil-1,1,2,2,-H-trimetoxisilano con 3 g de glicidiloxipropil-3-trietoxisilano a temperatura ambiente durante 1 minuto. A esta mezcla se añadieron 100 g de metanol y se agitó durante 1 minuto. Se añadieron 10 g de ácido acético (25%) a reflujo y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. Después de la adición subsecuente de 1 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano la mezcla se agitó durante unos 10 minutos adicionales para formar el producto de condensación. La mezcla se aplicó a una superficie de madera. Después de curar durante 5 días, la superficie de madera tratada exhibe un comportamiento de captación de agua muy disminuido. El agua es repelida por la superficie de madera tratada.

Ejemplo de referencia 3: Agente protector de superficies para textiles

A 6 g de nonafluorohexil-1,1,2,2,-H-trimetoxisilano se añadió gota a gota 1 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano, con la adición subsecuente de 4 g de ácido acético (ácido acético glacial al 100%) a reflujo para formar el producto de condensación. Después de agitar durante 1 minuto, se añadieron 2,5 g de agua desmineralizada y la mezcla se agitó durante 4 horas. Se añade agua desmineralizada a la disolución transparente resultante para dar 3000 g de agente de tratamiento. Los materiales textiles se sumergieron en este agente protector y se secaron en aire. Se determina que la calidad del revestimiento protector resultante es mejor que la calidad de los revestimientos protectores conocidos según la DIN EN24920 e ISO2 /70).

Ejemplo 4: Agente protector de superficies para piedra

Un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de adición se cargó con 16,0 g de AMMO. Se añadieron gota a gota 36 g de ácido acético (ácido acético glacial) para formar la amina cuaternaria. Se estaban formando humos blancos. Después de agitar durante 10 minutos se drenan los humos blancos. La reacción era exotérmica y la temperatura se elevó hasta 58°C. A continuación se añadieron 48 g de FTS para formar una composición. La temperatura se ajustó a 65°C y se mantuvo durante 48 horas por calentamiento. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, este producto de condensación intermedia era estable durante más de 1 año cuando se almacena a temperatura ambiente y era soluble en agua en todas las concentraciones.

El 2,5% de este intermedio en agua y algunos aditivos comerciales como siliconas dio el mejor rendimiento sobre arenisca y hormigón. El producto final diluido era estable (vida útil) durante más de 1 año.

Ejemplo 5: Agente protector de superficies para piedra

Se repitió el ejemplo 4 excepto que se usó B3958 para el FTS. El producto final diluido era estable (vida útil) durante más de 1 año.

45 Ejemplo comparativo 1 (según el documento EP 0738771 A1):

Un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de adición se cargó con 17,07 g de AMEO. A continuación se añadieron 35,53 g de FTS. Se dan 42,1 g de IPA a la mezcla para formar una fase. Se añadieron gota a gota 1,58 g de HOOC y 0,05 g de HCl y 3,67 g de agua. La temperatura se ajustó a 80°C y se mantuvo durante 3 horas por calentamiento. Después de enfriar a temperatura ambiente este intermedio no era estable durante más de 4 semanas cuando se almacenaba a temperatura ambiente y era soluble con agua solo en bajas concentraciones tales como 1% en peso.

2,5% de este intermedio en agua y algunos aditivos comerciales como siliconas dieron un rendimiento satisfactorio sobre arenisca y hormigón. El producto final diluido no era estable durante más de 4 semanas (vida útil).

Ejemplo comparativo 2 (según el documento EP 0738771 A1):

5 Un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de adición se cargó con 46,5 g de B3958. A continuación se añadieron 15,5 g de AMMO. Se añadieron gota a gota 34,9 g de HAC. Se obtuvo una mezcla de dos fases. Añadiendo 3,1 g de agua a la mezcla se inició una hidrolización y la temperatura se elevó hasta 60°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, el intermedio formado era soluble con agua en bajas concentraciones tales como 1% en peso. La estabilidad (vida útil) del diluido y del intermedio está restringida a 4 semanas como mucho.

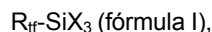
10 Ejemplo comparativo 3 (según el documento EP 0738771 A1):

Se repitió el procedimiento del ejemplo comparativo 1 excepto que la cantidad de agua usada era de 9,74 g. Como en el ejemplo comparativo 2, el intermedio formado era también soluble en agua a bajas concentraciones tales como 1% en peso. La estabilidad (vida útil) del diluido y del intermedio estaba restringida a 4 semanas como mucho.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento no acuoso para preparar una composición de

a) por lo menos un fluorosilano de la fórmula general I



5 en la que

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



o

10 $-Y-(SiR_1R_2O)_xSiR_1R_2-Y-R_f$ (fórmula III),

en las que

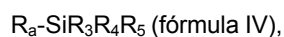
Y es un resto orgánico divalente seleccionado del grupo $-(CH_2)_n-$, $-CO_2-$, $-O-$, $-CONH-$, $-Ph-$, $-SO_2-$, y $-SO_2NH-$, en las que n es un número entero de 1 a 30,

R_f es un grupo perfluoroalquileo lineal o ramificado de C1 a C30,

15 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 la que

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

25 R_6 es un resto lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, seguido de un tratamiento ácido no acuoso.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X es

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

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

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

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

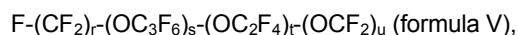
35 un poliéter seleccionado del grupo de poli(óxidos de alquileo) que contienen uno o más de las siguientes unidades estructurales que se repiten $(CH_2CH_2O)_q$ o $(CH_3CHCH_2O)_q$ en las que q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminado con un grupo alquileo lineal o ramificado de C1 a C30.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado 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 $-(CH_2)_o-SO_2NH-(CH_2)_m$, $-SO_2-O-$, $-SO_2NH-$, $-CH_2=CH-$, y $-CH_2=CH-(CH_2)_o-$, en las que 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.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_f es

(a) seleccionado del grupo de CF_3 -, CF_3CF_2 -, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3$ -, C_3F_7 -, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -, C_4F_9 -, C_5F_{11} -, o C_6F_{13} - o

(b) un poliéter perfluorado de la fórmula general V



en la que r es un número entero en el intervalo de 1 a 3, y

5 s, t, y u son independientemente números enteros en el intervalo de 0 a 200.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_f comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado 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.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X, R_3 , R_4 y/o R_5 independientemente se seleccionan del grupo de grupos alcoxi, en particular grupos etoxi o metoxi.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado 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.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende adicionalmente un silano hidrófilo que se ajusta a la fórmula general.



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

20 Z es un grupo orgánico monovalente polar.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende un ácido en un intervalo entre 20 y 50% en peso, preferentemente en un intervalo entre 30 y 40% en peso.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho fluorosilano y/o el aminosilano se hacen reaccionar en forma protonada.

25 12. Un sistema disolvente que contiene un producto obtenible por un procedimiento según la reivindicación 1 y un disolvente.

13. Un sistema disolvente 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.

30 14. Un sistema disolvente según la reivindicación 12 o 13 caracterizado porque el disolvente está presente en una cantidad de 4 a 20% en peso.

15. Un sistema disolvente según la reivindicación 12 a 14, caracterizado porque el disolvente es un disolvente o mezcla disolvente seleccionado del grupo de alcoholes, acetona, agua, éteres o N-metilformamida.

35 16. Un agente protector de superficies que comprende un producto obtenible por el procedimiento según la reivindicación 1 y/o el sistema disolvente de la reivindicación 14 que comprende adicionalmente aditivos comunes para agentes protectores de superficies.

17. Un agente protector de superficies según la reivindicación 16, 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.