

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 490**

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: **08158044 .1**
96 Fecha de presentación: **18.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1970415**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54 Título: **Composición de revestimiento para materiales textiles o de cuero**

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
GEWERBEPARK ESCHBERGER WEG 18
66121 SAARBRÜCKEN, 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 2 382 490 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

Composición de revestimiento para materiales textiles o de cuero

5 La presente invención se refiere a un agente protector de las superficies hecho a partir de un compuesto o una mezcla de compuestos elegidos entre el grupo de siliconas/siloxanos, compuestos acrílicos, derivados de melanina, y ceras, y una composición que comprende un fluorosilano y un aminosilano, y un producto de condensación de dicho fluorosilano y dicho aminosilano.

10 Los silanos se utilizan para la protección de edificios como anti-corrosivos, agentes anti-grafiti y repelentes del agua en sustratos tales como mármol, arenisca, hormigón, granito, arena, piedra caliza, terracota, clinker, bloque split-face o ladrillos. Para tales aplicaciones, los productos de tratamiento han de ser preferentemente a base de agua y ligeramente ácidos.

15 Los silanos fluorados muestran el mejor comportamiento con respecto a la repelencia al agua y la repelencia al aceite simultáneas. Tales silanos fluorados poseen hasta ahora varios inconvenientes. El primero de todos es que no forman fácilmente soluciones, emulsiones o dispersiones estables con disolventes que tienen una constante dieléctrica mayor que 30 a 20 °C. En segundo lugar, la mayoría de los silanos fluorados utilizados para la protección de edificios pueden liberar ácido perfluorooctanoico (PFOA), que se ha encontrado que es persistente y se bioacumula en los tejidos animales y humanos, y se acumula en el hígado, donde inhibe la glutatión peroxidasa, una selenoproteína esencial para la conversión de la hormona tiroidea, causando además cáncer (Occup Environ Med. 60 (10) : 722-9 (2003), Int J Cancer 78 (4) : 491-5 (1998)).

20 La patente de EE.UU. nº 6.054.601 A describe composiciones de silanos perfluorados y aminosilanos de cadena larga que experimentan una reacción en medios acuosos.

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

25 La patente de EE.UU. nº 5.442.011 A describe composiciones de silanos perfluorados y aminosilanos de cadena larga que experimentan una reacción en medios acuosos.

Por lo tanto, el problema que subyace en la presente invención es finalmente proporcionar un agente protector de las superficies estable y no tóxico que tenga por resultado una buena repelencia al agua y al aceite, que se pueda suministrar en un sistema de disolventes con una constante dieléctrica elevada.

30 En una primera realización, el problema que subyace en la presente invención se resuelve mediante un agente protector de las superficies de acuerdo con la reivindicación 1.

Protonado, en el sentido de la invención, no significa necesariamente una carga positiva en el átomo de nitrógeno. Solamente significa que al menos un átomo de hidrógeno está unido al átomo de nitrógeno.

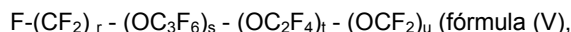
El agente protector de las superficies es preferentemente para ser usado en cuero o materiales textiles tales como materiales tejidos y no tejidos, o en alfombras.

35 La composición es no acuosa. "No acuoso", en el sentido de la presente invención, significa que no se ha añadido agua adicional. Esto no excluye las habituales trazas de agua en los materiales de partida, pero excluye la adición de agua al sistema de reacción. Esto es particularmente ventajoso, ya que se ha encontrado que una composición que comprende agua dará lugar a productos de condensación y agentes de protección de las superficies que son en su mayoría no hidrolizables. En comparación con los hallazgos del documento EP 0738771 A1, se ha encontrado sorprendentemente que en comparación con las soluciones en agua estables con fluorosilanos con al menos 8 átomos de carbono en la cadena fluorada, tales como las composiciones del documento EP 0738771 A1, las composiciones no acuosas de acuerdo con la presente invención muestran una alta estabilidad y vida útil con alquilsilanos fluorados con longitudes de cadena de carbono menores que 8 átomos de carbono, debido a su bajo contenido de agua.

45 Preferentemente, R_f comprende de 1 a 8 átomos de carbono. En particular, R_f

(a) se elige entre el grupo formado por CF_3- , 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) es un poliéter perforado de fórmula general V



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

50 s, t, y u son independientemente números enteros en el intervalo de 0 a 200. Estos poliéteres perfluorados pueden ser preferentemente homopolímeros o copolímeros de bloques que comprenden unidades elegidas entre el grupo -

(CF (CF₃) - CF₂ - O) -, - (CF₂ - CF₂ - CF₂-O) -, - (CF₂ - CF₂) -. Estos restos de poliéter son preferentemente terminados por R_f como se definió anteriormente.

5 R₅ y R₆ son preferentemente iguales o diferentes. Ejemplos de tales grupos son un grupo alquileo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado, un grupo que contiene un grupo aromático, un grupo que contiene aminoalquilo, y un grupo que contiene fluoroalquilo.

10 Ventajosamente, X es un haluro elegido entre el grupo formado por F, Br, Cl e I, un alcóxido OR₇ en donde R₇ es un grupo alquileo C₁ a C₂₂ lineal o ramificado, una oxima R₈R₉C=N-O, en donde R₈ y R₉ se eligen independientemente entre grupos alquileo C₁ a C₃₀ lineales o ramificados, en donde R₈ y R₉ pueden ser iguales o diferentes, un resto carboxilo R₁₀CO₂ en donde R₁₀ es un grupo alquileo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado, un fenóxido M - Ph - O -, en donde M es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o un poliéter elegido entre el grupo de poli (óxidos de alquileo) que contienen una o más de las siguientes unidades estructurales repetidas (CH₂CH₂O)_q, o (CH₃CHCH₂O)_q en donde q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminado por un grupo alquileo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado.

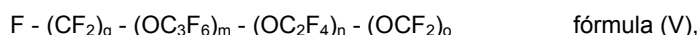
15 Preferentemente, Y es un resto elegido entre el grupo formado por - (CH₂)_o -, - CO₂ -, - (CH₂)_o - CO₂ - (CH₂)_m -, - (CH₂)_o - O - (CH₂)_m -, - (CH₂)_o - CONH - (CH₂)_m -, - (CH₂)_o - Ph - (CH₂)_m -, - (CH₂)_o - SO₂ - (CH₂)_m y - (CH₂)_o - SO₂NH - (CH₂)_m -, -SO₂- O -, - SO₂NH -, - CH₂ = CH -, y - CH₂ = CH - (CH₂)_o -, en 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 donde el grupo orgánico divalente puede contener también grupos alquileo ramificados.

Y-R_f puede comprender preferentemente una unidad de una olefina de partida y, preferentemente, es un resto elegido entre el grupo

20	(CH ₂) ₂ R _f ,	CH ₂ = CH - R _f ,
	(CH ₂) ₆ R _f ,	CH ₂ = CH (CH ₂) ₄ R _f ,
	(CH ₂) ₃ O (CH ₂) ₂ R _f ,	CH ₂ = CHCH ₂ O (CH ₂) ₂ R _f ,
	(CH ₂) ₁₀ CO ₂ (CH ₂) ₂ R _f ,	CH ₂ = CH (CH ₂) ₈ CO ₂ (CH ₂) ₂ R _f ,
	(CH ₂) _f NHCOR _f , y	CH ₂ = CHCH ₂ NHCOR _f .

25 R_f es preferentemente un grupo perfluoroalquileo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado, en particular elegido entre el grupo formado por CF₃-, CF₃CF₂-, CF₃ (CF₂)₃-, y (CF₃)₂CF -.

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



30 en donde 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, R₁ y R₂ se eligen independientemente entre - R_f-, - CH₂- CH₂-R_f-, - OR₆ y/o - R₆-, y en donde R₃ es - OR₆.

35 Preferentemente, R₁ o R₂ se eligen independientemente entre el grupo formado por grupos alquileo C₁ a C₃₀ lineales o ramificados, grupos que contienen grupos aromáticos, grupos que contienen aminoalquilo, y grupos que contienen fluoroalquilo.

Preferentemente, en la composición, la relación molar de grupos R_f de fórmula I a grupos amino presentes en la fórmula IV se encuentra en el intervalo de 2:1 a 6:1, en particular en un intervalo de 2,5:1 a 4:1. Se ha encontrado que esta relación es particularmente estable en solución con disolventes que tienen una constante dieléctrica de al menos 30 medida a 20 °C en el caso de tales relaciones molares.

40 La invención es particularmente ventajosa si R_f comprende de 1 a 6 átomos de carbono, en particular de 3 a 6, más preferentemente de 4 a 6, incluso más preferentemente de 3 a 5 átomos de carbono, ya que entonces el agente protector de la superficie resultante no liberará definitivamente PFOA, y ya que se ha encontrado que la repelencia al aceite es mejor en este margen.

45 R_a comprende favorablemente al menos tantos átomos de carbono como el resto más largo de dicho fluorosilano, ya que se ha encontrado que esta produce las soluciones, emulsiones o dispersiones más estables.

Preferentemente, como mucho uno, en particular ninguno de los residuos X es R_f o -CH₂-CH₂-R_f y/o como mucho uno, en particular ninguno de los grupos R₃, R₄ y R₅ es R_a, ya que entonces podría conseguirse una elevada hidrofobicidad del material de la superficie tratada junto con una buena estabilidad de la solución, emulsión o dispersión de tratamiento.

Ventajosamente dicho fluorosilano puede estar presente en la composición en un margen de 40 a 75 % en peso y dicho aminosilano puede ventajosamente estar presente en la composición en un margen de 10 a 30% en peso.

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

10 La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender un sistema adicional de disolventes que comprende un disolvente único o una mezcla de disolventes, en donde el sistema disolvente tiene una constante dieléctrica de al menos 30 medida a 20 °C. Es particularmente ventajoso un disolvente o mezcla de disolventes elegidos entre el grupo de alcoholes, acetona, agua, éteres o N-metilformamida. Dicho sistema disolvente puede estar presente en la composición preferentemente en un intervalo de 4 a 20% en peso.

X, R₃, R₄, y/o R₅ son preferentemente grupos alcoxi, en particular grupos etoxi o metoxi, ya que el producto de condensación resultante muestra una estabilidad más alta debido a un mejor entrecruzamiento entre dicho fluorosilano y dicho aminosilano.

15 Dicho grupo amino es preferentemente un grupo terminal, en el caso en que el residuo no es cíclico, es decir, el grupo amino está unido a un átomo de carbono primario con un solo enlace a otro átomo de carbono. El grupo amino puede ser preferentemente -NH₂ o sustituido, en particular con uno o dos - CH₂CH₂NH₂, grupos fenilo o grupos ciclohexilo. Preferentemente, el grupo amino está unido a una cadena alquilo lineal. Estas características tienen por resultado en particular soluciones, emulsiones o dispersiones estables.

20 Dicho aminosilano de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente 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. El punto de ebullición del mismo está preferentemente en un intervalo entre 100 y 280 °C, mientras que su peso molecular está preferentemente en un intervalo de 170 a 270 g/mol. El punto de inflamación del mismo está preferentemente en un intervalo entre 70 y 120 °C. Tal aminosilano presenta ventajas ya que no supone ningún peligro de incendio durante el manejo normal y al mismo tiempo tiene por resultado una hidrofobicidad óptima del revestimiento resultante en combinación con el fluorosilano.

25 La composición reactiva se prepara mediante un procedimiento no acuoso mediante la combinación de un fluorosilano y un aminosilano, cada uno de ellos de acuerdo con la composición de la presente invención, seguido por un tratamiento no acuoso con ácido. El tiempo de reacción para la protonación está preferentemente en un intervalo de 1 a 20 min, incluso más preferentemente en un intervalo de 5 a 15 minutos. 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.

Este producto de condensación es no acuoso. Sorprendentemente, se ha encontrado que sólo un producto de reacción no acuoso es hidrolizable en agua en una fase posterior (por ejemplo, como parte de un agente de protección de la superficie). También, se ha encontrado que tal producto de reacción es mucho más estable (vida útil) en comparación con productos de condensación producidos en un sistema acuoso.

35 Preferentemente, dicho producto de condensación es claro y muestra un índice de turbidez como máximo del 10%. La turbidez se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D 1003 utilizando muestras de solución de 10 mm de espesor, por ejemplo, en cubetas.

40 Es particularmente ventajoso que el fluorosilano experimente la reacción de condensación en presencia de otro silano hidrófilo. Es también particularmente ventajoso si se somete el fluorosilano a la reacción de condensación en presencia de nada de agua adicional, es decir, un sistema no acuoso. Preferentemente este silano hidrófilo es un material polar con una constante dieléctrica de al menos 5. Preferentemente este silano puede comprender también grupos orgánicos monovalentes Z, como los grupos epóxido. La relación molar de fluorosilano a silano hidrófilo está preferentemente en un intervalo de 20 a 1. El silano hidrófilo es de acuerdo con la fórmula general



45 en la que R₁₁ y R₁₂ se eligen independientemente entre el grupo de R₃ o Me, y

Z es un grupo orgánico monovalente polar.

50 Dicho producto de condensación de acuerdo con la presente invención muestra una elevada estabilidad frente al entorno químico debido al fluorosilano y el aminosilano entrecruzados entre sí, y al mismo tiempo tiene por resultado soluciones, emulsiones o dispersiones de los mismos altamente estables, proporcionando al mismo tiempo materiales de superficie altamente hidrófobos y lipóforos tratadas con tal producto de condensación.

Preferentemente el ácido utilizado muestra un valor de pK en un intervalo de 3 a 7, en particular en un intervalo de 3,5 a 5,5. Si el valor de pKa es demasiado bajo, el grado de entrecruzamiento es demasiado alto, se construyen partículas insolubles o no dispersables de un tamaño demasiado grande. Si el valor de pK es demasiado alto, el grado de entrecruzamiento es insuficiente para formar soluciones, emulsiones y dispersiones estables.

El ácido es un ácido de Lewis o un ácido de Bronsted elegido preferentemente entre el grupo formado por ácido bórico, ácido aceto acético, ácido cítrico, ácido crotónico, ácido fórmico, ácido fumárico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, y/o ácido acético.

5 La forma del producto de condensación es preferentemente en partículas, concretamente partículas con un tamaño medio 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 es demasiado grande, se hace peor la penetración en un sustrato a recubrir. También se ve afectada la estabilidad de una dispersión, por ejemplo en forma de un agente de protección de la superficie, que contiene tales partículas más grandes que las preferidas.

10 Preferentemente la relación en peso de ácido que se ha de 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. Teniendo en cuenta la reacción exotérmica de entrecruzamiento, preferentemente no se proporciona calor adicional durante o antes de la adición del ácido, para evitar la degradación de los ingredientes sensibles también presentes en la composición.

15 El fluorosilano de acuerdo con la fórmula I, II y/o III puede obtenerse por un procedimiento caracterizado por las etapas de hidrosililación de un enlace C-C insaturado o C-O y siguiente sustitución alcoxilativa de restos unidos al átomo de silicio después de la hidrosililación.

Por primera vez, se proporciona un agente de protección de la superficie que comprende fluorosilanos adecuados para un sistema disolvente altamente polar.

20 Preferentemente el agente de protección de la superficie de acuerdo con la presente invención comprende los componentes activos en un intervalo 20 a 40% en peso. El componente activo es preferentemente el producto de condensación de acuerdo con la presente invención.

25 Dicho agente de protección de la superficie de acuerdo con 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 al menos 30, medida a 20 °C. Es particularmente ventajoso un disolvente, o mezcla disolvente, elegido entre el grupo formado por alcoholes, acetona, agua, éteres o N-metilformamida. Se ha encontrado que tal sistema disolvente de alta constante dieléctrica adsorbe e infiltra mejor materiales polares de superficie tales como, por ejemplo, hormigón o piedra caliza. Preferentemente, este disolvente o mezcla de disolventes está presente en el agente de protección de la superficie en una cantidad en el intervalo de 60 a 80% en peso.

30 Para este fin, el agente de protección de la superficie de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente como máximo 5% en peso de disolventes con una constante dieléctrica de hasta 29, medida a 20 °C y al mismo tiempo comprende al menos 10, en particular por lo menos 90% en peso de disolventes con una constante dieléctrica de al menos 30, medida a 20 °C.

35 Dicho agente de protección de la superficie comprende preferentemente 0,1 a 10% en peso de aditivos conocidos, tales como un compuesto o mezcla de compuestos elegidos entre el grupo formado por siliconas/siloxanos, compuestos acrílicos, derivados de melamina, y ceras para una mejor adherencia al material de la superficie, así como mejorar la hidrofobicidad y lipofobicidad del material impregnado de la superficie.

40 Preferentemente el agente de protección de la superficie de acuerdo con la presente invención muestra un valor de pH en un intervalo de 3 a 6,5 para que tenga la mejor compatibilidad y eficiencia sobre el sustrato, tal como por ejemplo piedra arenisca, piedra caliza u hormigón.

45 Dicho agente de protección de la superficie comprende preferentemente una solución, emulsión o dispersión diluida de la composición y/o el producto de condensación según la invención para la mejor hidrofobicidad y lipofobicidad de los materiales de la superficie impregnados proporcionando al mismo tiempo el agente de protección de la superficie como una solución, emulsión o dispersión estable. Preferentemente, dicho agente de protección de la superficie comprende una cantidad de 0,1 a 15, preferentemente de 1 a 7% en peso, de compuestos fluorados, o sea de dichos fluorosilanos, o del lote maestro, o la composición, o el producto de condensación de acuerdo con la presente invención.

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

El agente de protección de la superficie de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por un procedimiento que comprende al menos la etapa de mezclar dicha composición o producto de condensación con un sistema disolvente que tiene una constante dieléctrica de al menos 30, medida a 20 °C, y aditivos adicionales.

La composición de acuerdo con la presente invención puede ser usada para revestimientos (p. ej. con efecto a prueba de grasa, liberación de alimento, limpieza fácil, anti-manchas, repelente al aceite o al agua) en el material textil, tal como tejidos, no tejidos, o alfombras, o sobre cuero.

- 5 La lipofobicidad y la hidrofobicidad del material tratado de la superficie se evalúa usando la medida del ángulo de contacto. El ángulo de contacto del aceite de linaza frente al aire en el material de la superficie tratada es al menos 50°, mientras que el ángulo de contacto del agua frente al aire en el material de la superficie tratada es al menos 100°. El ángulo de contacto se puede medir a temperatura ambiente y presión normal, utilizando la medida de la gota sésil de gotas que tienen un volumen de 0,5 ml utilizando un DSA 100 (Krüss GmbH).

Ejemplos

- 10 Abreviaturas:

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-Aminopropiltriethoxisilano

- 15 HAC = ácido acético (100% (ácido acético glacial))

HOOC = ácido fórmico (100%)

HCl = ácido clorhídrico (37%)

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

Ejemplo de referencia: Agente de protección de superficie para materiales textiles.

- 20 A 6 g de nonafluorohexil-1,1,2,2-H-trimetoxisilano (B3958), se añade gota a gota 1 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano, con adición subsiguiente de 4 g de ácido acético (100%, ácido acético glacial) bajo reflujo para formar el producto de condensación. Después de agitar durante 1 minuto, se añadieron 1,5 g de agua desmineralizada y la mezcla se agitó durante 4 horas. Se añade agua desmineralizada a la solución transparente resultante para dar 3000 g de agente de tratamiento. Los materiales textiles se sumergieron en este agente protector
- 25 y se secaron al aire. Se determinó que la calidad del revestimiento protector resultante es mejor que la calidad de revestimientos protectores conocidos de acuerdo con DIN EN24920 e ISO2 (70).

Ejemplo Comparativo 1 (de acuerdo con el documento EP 0738771 A1):

- 30 Un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de goteo, se cargó con 17,07 g de AMEO. Después se añadieron 35,53 g de FTS. A la mezcla se añadieron 42,1 g de IPA 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 en 80 °C y se mantuvo durante 3 horas calentando. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, este producto intermedio no fue estable durante más de 4 semanas, cuando se le almacena a temperatura ambiente, y era soluble en agua solamente en bajas concentraciones tales como 1 en peso %.

- 35 Un 2,5% de este producto intermedio en agua y algunos aditivos comerciales, como las siliconas, dio resultados satisfactorios en piedra arenisca y hormigón. El producto final diluido no fue estable durante más de 4 semanas (vida útil).

Ejemplo Comparativo 2 (de acuerdo con el documento EP 0738771 A1):

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

Ejemplo Comparativo 3 (de acuerdo con el documento EP 0738771 A1):

- 45 Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 1, con la excepción de que la cantidad de agua utilizada era 9,74 g. Al igual que en el Ejemplo Comparativo 2, el producto intermedio formado era también soluble en agua en concentraciones bajas, como el 1% en peso. La estabilidad (vida útil) del diluido y del producto intermedio se limitó como mucho a 4 semanas.

REIVINDICACIONES

1. Agente de protección de la superficie para ser usado en cuero o en material textil, tal como tejido, no tejido o alfombras, que comprende

(A) un producto obtenible por un procedimiento no acuoso para preparar una composición reactiva de

5 (a) al menos un fluorosilano de fórmula general I



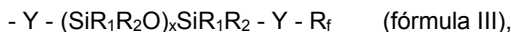
en la que

X se elige entre el grupo formado por alcoxi, haluro, oxima, carboxilo, fenóxido y poliéter, y

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

10 $-Y-R_f$ (fórmula II)

ó



en las que

15 Y es un resto orgánico divalente elegido entre el grupo formado por $-(CH_2)_n-$, $-CO_2-$, $-O-$, $CONH-$, $-Ph-$, $-SO_2-$, y $-SO_2NH-$, en donde n es un número entero de 1 a 30,

R_f es un grupo perfluoroalquileo C_1 a C_{30} lineal o ramificado,

R_1 y R_2 se eligen independientemente entre restos orgánicos monovalentes,

x es un número entero entre 0 y 5, y

(b) y al menos un aminosilano de fórmula general IV

20 $R_a - SiR_3R_4R_5$ (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 al menos un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario, preferentemente protonado,

R_3 y R_4 se eligen independientemente entre $-R_a-$, $-OR_6$ y/o $-R_6$, y

25 R_5 es $-OR_6$, y

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

seguido por un tratamiento ácido no acuoso,

y

(B) opcionalmente, un disolvente, obtenible por un procedimiento como se ha definido, y

30 (C) que comprende además aditivos comunes para agentes de protección de la superficie, preferentemente de 0,1 a 10 % en peso de un compuesto o una mezcla de compuestos elegidos entre el grupo formado por siliconas/siloxanos, compuestos acrílicos, derivados de melamina y ceras.

2. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque X es un haluro elegido entre el grupo formado por F, Br, Cl y I,

35 un alcóxido OR_7 , en donde R_7 es un grupo alquileo C_1 a C_{22} lineal o ramificado, una oxima $R_8R_9C=N-O$, en donde R_8 y R_9 se eligen independientemente entre grupos alquileo C_1 a C_{30} lineales o ramificados, 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 C_1 a C_{30} lineal o ramificado,

40 un fenóxido $M - Ph - O$, en donde M es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o un poliéter elegido entre el grupo de poli(óxidos de alquileo) que contienen una o más de las siguientes unidades estructurales repetidas $(CH_2CH_2O)_q$, o $(CH_3CHCH_2O)_q$ en donde q es un valor en el intervalo de 1 a 100, terminadas por un grupo alquileo C_1 a C_{30} lineal o ramificado.

3. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es un resto elegido entre el grupo formado por $-(CH_2)_o-$, $-CO_2-$, $-(CH_2)_o-CO_2-$, $(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-O-$, $(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-CONH-$, $(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-Ph-$, $(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_o-SO_2-$, $(CH_2)_m$ 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 donde el grupo orgánico divalente puede contener también grupos alquileo ramificados.
- 5 4. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque R_f
- (a) se elige entre el grupo formado por CF_3- , 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 fórmula general V
- $$F-(CF_2)_r-(OC_3F_6)_s-(OC_2F_4)_t-(OCF_2)_u \quad \text{fórmula (V),}$$
- 10 en la que 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.
5. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque R_f comprende de 1 a 6 átomos de carbono.
6. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 o R_2 se eligen independientemente entre el grupo formado por grupos alquileo C_1 a C_{30} lineales o ramificados, grupos que contienen grupos aromáticos, grupos que contienen aminoalquilo, y grupos que contienen fluoroalquilo.
- 15 7. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque X, R_3 , R_4 y/o R_5 se eligen independientemente entre el grupo formado por grupos alcoxi, en particular grupos epoxi o metoxi.
8. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de los grupos R_f de fórmula I a grupos amino presentes en la fórmula IV está en un intervalo de 2:1 a 6:1, en particular en un intervalo de 2,5:1 a 4:1.
- 20 9. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además un silano hidrófilo conforme con la fórmula general
- $$R_{11}R_{12}MeSi-Y-Z \quad \text{(fórmula VI),}$$
- 25 en la que R_{11} y R_{12} se eligen independientemente entre el grupo formado por R_3 o Me, y Z es un grupo orgánico monovalente polar.
10. Agente de protección de la superficie no acuoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Agente de protección de la superficie según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido para la obtención del producto de condensación muestra un valor de pKa en un intervalo de 3 a 7, en particular en un
- 30 intervalo de 4 a 5,5.