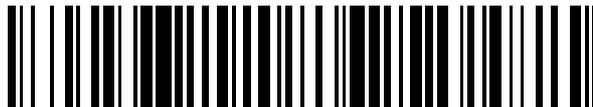


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 384**

51 Int. Cl.:

**C09D 1/02** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10708777 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2454330**

54 Título: **Dispersión y procedimiento para modificar una superficie con ácido silícico hidrofobizado**

30 Prioridad:

**16.07.2009 EP 09165647**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.10.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PEGGAU, JÖRG;  
JAKOB, HARALD y  
LORTZ, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 425 384 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

Dispersión y procedimiento para modificar una superficie con ácido silícico hidrofobizado

5 Objeto de la invención son dispersiones con las que se pueden modificar superficies con ácido silícico hidrofobizado, de modo que adquieran propiedades repelentes del agua y, eventualmente, también autolimpiadoras, así como a un procedimiento para la modificación de una superficie con ácido silícico hidrofobizado, en el que no se forman polvos ni aerosoles.

10 Desde hace tiempo se conoce bajo la expresión "efecto Lotus" el que superficies, que son hidrófobas y que presentan una estructura de la superficie sobre la que se forman sólo pequeños puntos de contacto para gotas de agua y partículas de suciedad adheridas, presentan propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras. El término "autolimpiador" designa en este caso superficies de las que partículas de suciedad son desprendidas mediante gotas de agua que ruedan por encima sin el efecto de tensioactivos. De particular interés son métodos con los que se pueden modificar posteriormente las superficies de modo que adquieran las propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras deseadas.

A partir del documento EP 1 475 426 se conoce modificar superficies del modo deseado rociando sobre la superficie una dispersión de partículas hidrófobas en una disolución de una cera de silicona en un siloxano volátil. Como partículas hidrófobas se pueden utilizar ácidos silícicos hidrofobizados. El procedimiento conocido por el documento EP 1 475 426 tiene el inconveniente de que durante el rociado se pueden formar aerosoles con contenido en ácido silícico y la superficie modificada con las partículas hidrófobas presenta, sólo al cabo de varias horas después del rociado de la dispersión, una adherencia suficiente de las partículas hidrófobas sobre la superficie.

25 El documento WO 2007/053266 describe una modificación de superficies mediante el rociado de una dispersión de ácido silícico hidrofobizado en un disolvente volátil, preparándose el ácido silícico hidrofobizado mediante desmenuzamiento de las partículas en presencia de un silazano. Las dispersiones descritas en el documento WO 2007/053266 son no acuosas y contienen, en las formas de realización concretas dadas a conocer, dexametilciclopentasiloxano en calidad de disolvente volátil.

30 El documento WO 2005/104851 describe dispersiones acuosas que contienen 0,5 a 20% en peso de ácido silícico hidrófobo, 0,01 a 10% en peso de un aditivo gelificante o bien aumentador de la viscosidad y 0,1 a 1% en peso de agente conservante. El aditivo aumentador de la viscosidad puede ser un polímero de carboxivinilo neutralizado. El documento WO 2005/104851 describe, además, el rociado de la dispersión sobre una superficie con el fin de conseguir sobre la superficie un efecto insecticida.

35 Las dispersiones conocidas por el estado de la técnica deben aplicarse mediante rociado sobre la superficie a modificar. Ensayos de aplicar sobre una superficie las dispersiones conocidas del estado de la técnica mediante un paño o un pincel discurrieron de manera no satisfactoria, dado que en este caso sólo se alcanzó una modificación irregular de la superficie y las propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras de la superficie modificada eran insatisfactorias.

40 Por lo tanto, existe una demanda de dispersiones con las que se puedan modificar eficazmente superficies con ácido silícico hidrofobizado, sin que durante la aplicación sobre la superficie resulten polvos ni aerosoles con contenido en ácido silícico.

45 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que con dispersiones que contienen en proporciones adecuadas un alcohol de la serie etanol, 1-propanol y 2-propanol, agua y un polímero de carboxivinilo neutralizado se puede alcanzar, mediante un proceso de aplicación exento de gotas, tal como mediante un paño, pincel, rodillo o inmersión, una modificación uniforme de superficies con ácido silícico hidrofobizado, de modo que la superficie adquiera propiedades repelentes del agua y, eventualmente, también autolimpiadoras.

50 Por lo tanto, objeto de la invención son dispersiones para modificar una superficie con ácido silícico hidrofobizado que comprenden 0,1 a 25% en peso de ácido silícico hidrofobizado, 8 a 90% en peso de al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol, 7 a 89% en peso de agua, 0 a 30% en peso de disolventes no miscibles con agua y 0,04 a 5% en peso de al menos un polímero de carboxivinilo, presentándose el polímero de carboxivinilo en forma neutralizada.

Objeto de la invención es, además, un procedimiento para la modificación de una superficie con ácido silícico hidrofobizado, en el que una dispersión de acuerdo con la invención se aplica sobre la superficie con un proceso de aplicación exento de gotas, así como procedimientos para la preparación de la dispersión de acuerdo con la invención.

La dispersión de acuerdo con la invención comprende 0,1 a 25% en peso de ácido silícico hidrofobizado, 8 a 90% en peso de al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol, 7 a 89% en peso de agua, 0 a 30% en peso de disolventes no miscibles con agua y 0,04 a 5% en peso de al menos un polímero de carboxivinilo que se presenta en forma neutralizada. El dato del peso para el polímero de carboxivinilo se refiere en este caso a la cantidad de polímero de carboxivinilo antes de la neutralización.

Preferiblemente, la dispersión de acuerdo con la invención comprende 0,5 a 10% en peso de ácido silícico hidrofobizado, de manera particularmente preferida 0,5 a 1,5% en peso. La dispersión de acuerdo con la invención comprende preferiblemente 10 a 88% en peso de alcohol, de manera particularmente preferida 20 a 88% en peso. La dispersión de acuerdo con la invención comprende preferiblemente 10 a 89% en peso de agua, de manera particularmente preferida 10 a 79% en peso. La dispersión de acuerdo con la invención comprende preferiblemente 0 a 10% en peso de disolventes no miscibles con agua. La dispersión de acuerdo con la invención comprende preferiblemente 0,1 a 5% en peso de polímero de carboxivinilo, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,2% en peso. La dispersión de acuerdo con la invención presenta preferiblemente a 20°C una viscosidad en el intervalo de 3 a 10000 mPa\*s, de manera particularmente preferida, una viscosidad en el intervalo de 5 a 1000 mPa\*s.

El término dispersión designa, de acuerdo con la invención, una mezcla en la que el ácido silícico hidrofobizado se presenta distribuido en una fase líquida que contiene el alcohol y el agua. Preferiblemente, la dispersión de acuerdo con la invención comprende sólo una fase líquida. Se prefieren, además, dispersiones que, adicionalmente al ácido silícico hidrofobizado, no contengan ningún otro sólido.

La expresión "disolventes no miscibles con agua" designa disolventes que no son miscibles con agua o sólo lo son de manera incompleta, es decir, presentan un vacío de mezcladura con agua.

Ácidos silícicos hidrofobizados en el sentido de la invención son ácidos silícicos que en su superficie presentan radicales orgánicos unidos de manera covalente y no son humectados por el agua. Ácidos silícicos hidrofobizados pueden prepararse mediante reacción de ácidos silícicos con organosilanos, silazanos o polisiloxanos. Compuestos de silicio adecuados para la preparación de ácidos silícicos hidrofobizados se conocen del documento EP-A 0 722 992, página 3, línea 9 a página 6, línea 6. Particularmente preferidos son ácidos silícicos hidrofobizados que se prepararon mediante reacción de un ácido silícico con un compuesto de silicio de las clases de compuestos (a) a (e) y (k) a (m) indicados en el documento EP-A 0 722 992.

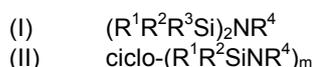
Preferiblemente, el ácido silícico hidrofobizado es un ácido silícico pirógeno hidrofobizado que se preparó mediante hidrofobización de un ácido silícico pirógeno. Ácidos silícicos pirógenos son ácidos silícicos que se prepararon mediante hidrólisis a la llama de un compuesto de silicio volátil. En el caso de una hidrólisis a la llama de este tipo se forman partículas dendríticas en las que están sinterizadas entre sí partículas primarias de un tamaño menor que 50 nm. En el caso de utilizar ácido silícico pirógeno hidrofobizado, las superficies modificadas con la dispersión de acuerdo con la invención presentan un efecto autolimpiador mejorado.

El ácido silícico hidrofobizado presenta preferiblemente una capacidad de humectación con metanol de al menos 40. La capacidad de humectación con metanol es una medida de la hidrofobia del ácido silícico y se determina como el contenido en metanol de una mezcla de metanol y agua en porcentaje en volumen, en el que sedimenta el 50% del ácido silícico hidrofobizado incorporado en la mezcla de metanol y agua. En el caso de un contenido en metanol menor, no tiene lugar humedecimiento alguno, y el ácido silícico hidrofobizado queda flotando en su mayor parte. En el caso de un contenido en metanol mayor, tiene lugar un amplio humedecimiento y sedimenta la mayor parte del ácido silícico hidrofobizado. En el caso de utilizar el ácido silícico hidrofobizado con una capacidad de humectación con metanol de al menos 40, las superficies modificadas con la dispersión de acuerdo con la invención presentan un efecto autolimpiador mejorado.

Para la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención se adecúan el ácido silícico pirógeno hidrofobizado, ofrecido por Evonik Degussa, Aerosil® R805, Aerosil® R974, Aerosil® R202, Aerosil® R812, Aerosil® R812S y Aerosil® R8200, en particular Aerosil® R812S.

Preferiblemente, el ácido silícico hidrofobizado presenta un valor mediano, referido al peso, de la distribución por tamaño de las partículas en el intervalo de 50 a 800 nm, de manera particularmente preferida de 50 a 200 nm. Se prefieren particularmente ácidos silícicos hidrofobizados en los que menos de 5% en peso y, en particular, menos de 1% en peso de las partículas es mayor que 200 nm. Mediante el uso de ácidos silícicos hidrofobizados con tamaños de partículas de este tipo, las superficies modificadas con la dispersión de acuerdo con la invención presentan sólo ligeras modificaciones o incluso ninguna en el color y en el brillo, mientras que en el caso de utilizar ácido silícico hidrofobizado con partículas mayores, la superficie modificada aparece mate y de un color blanquecino.

Particularmente preferidos son ácidos silícicos hidrofobizados que se prepararon mediante desmenuzamiento de partículas de un ácido silícico hidrofobizado en una suspensión que contiene al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y al menos un silazano de la fórmula (I) o (II)



en donde en las fórmulas (I) y (II) los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono, el radical  $R^4$  es hidrógeno o metilo y  $m$  es de 3 a 8. En calidad de silazano se utiliza preferiblemente hexametildisilazano de la fórmula (I) con  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  igual a metilo y  $R^4$  igual a hidrógeno. Preferiblemente, se desaglomera un ácido silícico pirógeno hidrofobizado, es decir, se desmenuzan los aglomerados de las partículas primarias del ácido silícico pirógeno. El desmenuzamiento de las partículas puede tener lugar tanto mediante molienda, por ejemplo en un molino de bolas, como también mediante fuerzas de cizallamiento, por ejemplo en un dispersor con un disco dentado o una unidad de rotor-estator. Preferiblemente, el desmenuzamiento de las partículas tiene lugar en un molino de chorro húmedo, en el que chorros de la suspensión son llevados a colisión con una velocidad de preferiblemente más de 300 m/s, de manera particularmente preferida de 400 a 1000 m/s y, en particular, de 600 a 900 m/s. Esto se puede conseguir desmenuzando la suspensión de las partículas primeramente con un dispersor y conduciendo luego la suspensión, así obtenida, con una presión en el intervalo a 50 a 500 MPa a través de al menos dos toberas con orificios o rendijas con un diámetro de los orificios o una anchura de las rendijas en el intervalo de 0,05 a 1 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,5 mm, que están orientadas a un punto de colisión común. Un molino de chorro húmedo adecuado para ello se conoce por el documento WO 2005/063369. El desmenuzamiento de las partículas tiene lugar preferiblemente en una suspensión que no contiene agua, de manera particularmente preferida en una suspensión que no contiene ningún otro disolvente, además de los alcoholes mencionados. Mediante el uso de ácidos silícicos hidrofobizados que se prepararon mediante un desmenuzamiento de este tipo de partículas bajo la adición de un silazano, las superficies modificadas con la dispersión de acuerdo con la invención presentan sólo ligeras modificaciones o incluso ninguna en el color y en el brillo con un elevado efecto autolimpiador simultáneo. Mediante el desmenuzamiento del ácido silícico hidrofobizado en un alcohol de la serie etanol, 1-propanol y 2-propanol se obtiene, en comparación con el desmenuzamiento en decametildiclopentasiloxano, conocido por el documento WO 2007/053266, una dispersión con una menor proporción de partículas grandes con un tamaño de partícula de más de 200 nm y, al mismo tiempo, se reduce el consumo de energía para el desmenuzamiento de las partículas. Mediante el desmenuzamiento de un ácido silícico pirógeno hidrofobizado en un molino de chorro húmedo, en el que los chorros de una suspensión del ácido silícico son llevados a colisión, se puede reducir a menos de 1% en peso la proporción de partículas con un tamaño mayor que 200 nm.

Polímeros de carboxivinilo en el sentido de la invención son polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de monómeros de vinilo y que contienen grupos ácido carboxílico. Polímeros de carboxivinilo en forma neutralizada en el sentido de la invención son polímeros de carboxivinilo en los que más de 50%, preferiblemente más de 80% de los grupos ácido carboxílico fueron neutralizados mediante desprotonación. Preferiblemente, en el polímero de carboxivinilo neutralizado están neutralizados tantos grupos ácido carboxílico que una disolución acuosa del polímero de carboxivinilo neutralizado presenta un valor del pH en el intervalo de 6 a 11.

Preferiblemente, el polímero de carboxivinilo está neutralizado con una alcanolamina, de manera particularmente preferida con una tetrahidroxipropilendiamina. Polímeros de carboxivinilo neutralizados de esta forma presentan, también en el caso de un bajo contenido en agua, una elevada solubilidad y un buen efecto de espesamiento en la dispersión de acuerdo con la invención, y determinan una estabilidad al almacenamiento y una aptitud para el tratamiento mejoradas de la dispersión de acuerdo con la invención.

5 En una forma de realización preferida, el polímero de carboxivinilo es un copolímero que comprende como unidades monómeras, por una parte, ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ambos y, por otra parte, al menos un éster del ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ambos con un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono. Polímeros de carboxivinilo de este tipo actúan como espesantes no asociativos y se pueden adquirir, por ejemplo, bajo la denominación Aculyn® 33 de Rohm und Haas. Dispersiones con estos polímeros presentan una elevada estabilidad al almacenamiento y una buena aptitud para el tratamiento y determinan al mismo tiempo buenas propiedades autolimpiadoras sobre superficies tratadas con la dispersión.

10 En otra forma de realización preferida, el polímero de carboxivinilo es un copolímero reticulado que, en calidad de unidades de monómero, comprende, por una parte, ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ambos y, por otra parte, al menos un éster del ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ambos con un alcohol con 10 a 30 átomos de carbono. Polímeros de carboxivinilo de este tipo actúan como espesantes asociativos y se pueden adquirir, por ejemplo, bajo la denominación TEGO® Carbomer 341 ER de Evonik Goldschmidt. Con estos polímeros pueden alcanzarse una elevada estabilidad al almacenamiento, una buena aptitud para el tratamiento y buenas propiedades autolimpiadoras de superficies tratadas con la dispersión, ya con escasos contenidos del polímero en la dispersión.

20 Las dispersiones de acuerdo con la invención contienen tanto un alcohol, elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y mezclas de los mismos, en una cantidad de 8 a 90% en peso, como también agua en una cantidad de 7 a 89% en peso. En el caso de una proporción de alcohol en la dispersión inferior a 8% en peso, la dispersión ya no es estable al almacenamiento, y superficies modificadas con una dispersión de este tipo presentan un efecto autolimpiador esencialmente peor y, también en el caso de utilizar pequeñas partículas de ácido silícico, aparecen mates y con un color blanquecino. Si la proporción en agua en la dispersión es inferior a 7% en peso, entonces superficies modificadas con una dispersión de este tipo presentan un efecto autolimpiador esencialmente peor y en la dispersión pueden manifestarse precipitaciones del polímero de carboxivinilo.

25 Las dispersiones de acuerdo con la invención contienen ácido silícico hidrofobizado en una cantidad de 0,1 a 25% en peso y al menos un polímero de carboxivinilo neutralizado en una cantidad de 0,04 a 5% en peso. En el caso de contenidos menores de ácido silícico hidrofobizado o de polímero de carboxivinilo neutralizado, las superficies modificadas con una dispersión de este tipo ya no presentan un efecto autolimpiador suficiente. En el caso de contenidos mayores de ácido silícico hidrofobizado o de polímero de carboxivinilo neutralizado, la viscosidad de la dispersión se vuelve tan elevada que ya sólo puede ser malamente distribuida sobre una superficie.

35 Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden contener hasta 30% en peso de disolventes no miscibles con agua. En calidad de disolventes no miscibles con agua se adecúan en este caso hidrocarburos alifáticos, olefínicos y aromáticos, éteres, ésteres, cetonas, acetales, alcoholes y polidimetilsiloxanos. Hidrocarburos alifáticos adecuados son, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano y las mezclas de hidrocarburos conocidas como éter de petróleo. Preferiblemente, se utilizan mezclas de hidrocarburos alifáticas poco olorosas que se pueden adquirir bajo los nombres comerciales ShellSol® T y ShellSol® D. Preferiblemente, se utilizan disolventes no miscibles con agua que presenten un índice de evaporación según la norma DIN 53170 menor que 100. La cantidad de disolventes no miscibles con agua se elige preferiblemente de manera que la dispersión comprenda sólo una fase líquida. En el caso de contenidos en disolventes no miscibles con agua mayores que 30% en peso, se obtienen dispersiones poco viscosas con dos fases líquidas que no se pueden aplicar de manera uniforme sobre superficies.

En una forma de realización preferida, la dispersión de acuerdo con la invención contiene adicionalmente todavía como inductor de la adherencia un polisiloxano de la fórmula (III) o (IV)

50 (III)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{R}^5\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 (IV)  $\text{ciclo}-[(\text{CH}_3)\text{R}^5\text{SiO}]_p,$

55 en donde en las formulas (III) y (IV) los radicales  $\text{R}^5$ , distribuidos estadísticamente, son grupos metilo o radicales hidrocarbonados con 6 a 24 átomos de carbono, en donde al menos uno de los radicales  $\text{R}^5$  no es metilo, n es de 1 a 100 y p es de 3 a 100. En esta forma de realización, la dispersión contiene no más de 30% en peso de agua. Preferiblemente, el polisiloxano presenta un peso molecular menor que 10000 g/mol, de manera particularmente preferida menor que 1000 g/mol. Mediante el uso de un inductor de la adherencia de este tipo se consigue, en el caso de una superficie modificada con la dispersión, una mejor adherencia del ácido silícico hidrofobizado sobre la

superficie, de modo que la propiedad repelente del agua y autolimpiadora de la superficie se conserva durante mayor tiempo y la superficie puede ser solicitada mecánicamente con mayor intensidad sin perder sus propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras.

5 La dispersión de acuerdo con la invención puede contener, opcionalmente, todavía otros componentes tales como, por ejemplo, sustancias aromatizantes y colorantes. Si la cantidad de alcohol contenida en una dispersión de acuerdo con la invención no es suficiente por sí sola para la conservación de la dispersión y para la supresión del desarrollo de bacterias, la dispersión puede contener todavía adicionalmente sustancias conservantes tales como, por ejemplo, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-benzisotiazolin-3-ona o 2-nitropropan-1,3-diol.

10 Con las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden modificar, en principio, todas las superficies sólidas.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se adecúan para la modificación de superficies duras, esencialmente exentas de poros, tales como vidrio, material cerámico vitrificado, metal, materiales sintéticos y superficies lacadas. Superficies de este tipo presentan, después de la modificación con una dispersión de acuerdo con la invención, propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras. En el caso de una modificación con una dispersión que presenta partículas con una mediana de la distribución por tamaño de partículas en el intervalo de 50 a 200 nm, las superficies modificadas presentan sólo pequeñas modificaciones o incluso ninguna en el brillo y en el color, es decir, la modificación de la superficie no es visible. La mejor combinación de propiedades autolimpiadoras con una escasa modificación en el aspecto de la superficie modificada se consigue con dispersiones que contengan un ácido silícico pirógeno hidrofobizado con una mediana de la distribución por tamaño de partículas en el intervalo de 50 a 120 nm y menos de 2% en peso de partículas con un tamaño mayor que 200 nm.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se adecúan asimismo para la modificación de superficies duras porosas tales como piedra, hormigón, material cerámico no vitrificado o madera. Superficies de este tipo presentan, después de la modificación con una dispersión de acuerdo con la invención, adicionalmente también una absorción reducida de agua, dado que las gotas de agua caen rodando de la superficie y no entran en contacto directo con la superficie, de modo que el agua no es recogida por fuerzas capilares en los poros. Las dispersiones de acuerdo con la invención tienen en este caso, frente a las dispersiones conocidas del estado de la técnica, la ventaja de que en el caso de superficies porosas no conducen a una coloración de la superficie modificada que se conserva durante más tiempo.

Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden utilizarse de igual manera, sin embargo, también para la modificación de superficies flexibles tales como cuero, papel o materiales textiles.

35 En función de la cantidad de ácido silícico hidrofobizado aplicado sobre la superficie, pueden alcanzarse con las dispersiones de acuerdo con la invención, adicionalmente al efecto repelente del agua y autolimpiador, también otros efectos, por ejemplo el efecto insecticida y exterminador de ácaros conocido por el documento WO 2005/104851.

40 Las dispersiones de acuerdo con la invención tienen, con respecto a las dispersiones conocidas por el documento WO 2007/053266, adicionalmente la ventaja de que también pueden ser aplicadas sobre superficies húmedas, sin que la dispersión deba contener para ello un disolvente reactivo fijador de agua. Por lo tanto, las dispersiones de acuerdo con la invención pueden emplearse directamente a continuación de una limpieza acuosa de una superficie para la modificación de la superficie, sin que deba esperarse a un secado de la superficie.

Las dispersiones de acuerdo con la invención tienen, con respecto a las dispersiones conocidas por el estado de la técnica, la ventaja de que no tienen que ser rociadas sobre la superficie con el fin de conferir a ésta un efecto autolimpiador, sino que también en el caso de una aplicación sobre una superficie mediante un proceso de aplicación exento de gotas modifican la superficie de manera que ésta adquiera propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras.

55 Por lo tanto, la invención se refiere también a un procedimiento para la modificación de una superficie con ácido silícico hidrofobizado, en el que sobre la superficie se aplica una dispersión de acuerdo con la invención con un proceso de aplicación exento de gotas. Preferiblemente, la dispersión se aplica sobre la superficie mediante restriego con un paño o esponja, mediante aplicación con un pincel o un cepillo o mediante rodadura con un rodillo de aplicación. Alternativamente, la dispersión puede aplicarse también sobre la superficie debido a que la superficie se sumerge en la dispersión y se deja que la dispersión en exceso escurra de la superficie.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la modificación de una superficie tiene, con respecto al procedimiento conocido del estado de la técnica, la ventaja de que en el caso de la modificación de la superficie no pueden aparecer polvos ni aerosoles con contenido en ácido silícico, de modo que también en el caso de utilizar ácidos silícicos hidrofobizados con pequeños tamaños de partículas se puede evitar una absorción de las partículas en los pulmones durante el tratamiento sin medidas protectoras adicionales.

10 Las dispersiones de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención para la modificación de una superficie pueden modificar superficies con ácido silícico hidrofobizado de manera que las partículas del ácido silícico hidrofobizado se adhieran a la superficie y no se desprendan o sólo lo hagan en pequeña medida mediante el viento, la lluvia o el agua que corra sobre la superficie. La modificación de la superficie es, por lo tanto, resistente a los agentes atmosféricos y resistente frente a un arrastre con agua. Las dispersiones de acuerdo con la invención tienen en este caso, en comparación con las dispersiones conocidas por los documentos EP 1 475 426 y WO 2007/053266 la ventaja de que una firme adherencia de las partículas sobre la superficie y, con ello, una resistencia a los agentes atmosféricos se alcanza ya después de un corto tiempo, por norma general en el espacio de unos pocos minutos después de la aplicación de la dispersión sobre la superficie.

20 Las partículas del ácido silícico hidrofobizado se pueden desprender de nuevo de la superficie, sin embargo, mecánicamente, p. ej. mediante frotamiento o con un chorro de agua a alta presión, o mediante disoluciones acuosas de tensioactivos. Las dispersiones de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención para la modificación de una superficie posibilitan, con ello, limpiar repetidamente una superficie y proveer a la misma de nuevo de propiedades repelentes del agua y autolimpiadoras, sin que con ello se produzca en el transcurso del tiempo una acumulación de sustancias sobre la superficie.

25 Las dispersiones de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención para la modificación de una superficie se adecúan particularmente para el tratamiento de pinturas para vehículos y de piezas de vehículos con el fin de evitar un ensuciamiento renovado después de un lavado y conseguir una limpieza de la superficie mediante la lluvia que incida sobre ella. Se adecúan de igual manera también para el tratamiento de fachadas de edificios, techados, exteriores de ventanas y celdas solares. En el caso de un tratamiento de la superficie de celdas solares se evitan adicionalmente pérdidas en el grado de acción por parte de un ensuciamiento de la superficie de las celdas solares.

30 Las dispersiones de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención para la modificación de una superficie se adecúan, además de ello, para obtener higiénicamente superficies después de una limpieza, ya que con ello se evita un humedecimiento de la superficie modificada con agua y, de esta forma, se impide o retarda una multiplicación de bacterias o mohos sobre la superficie.

40 La preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención tiene lugar preferiblemente con un procedimiento en el que, en una primera etapa, se desmenuzan partículas con un ácido silícico hidrofobizado en una suspensión que contiene al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y al menos un silazano de las fórmulas (I) o (II) arriba definidas, hasta que el valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas se encuentre en el intervalo de 50 a 800 nm, preferiblemente de 50 a 200 nm. El desmenuzamiento de las partículas puede tener lugar tanto mediante molienda, por ejemplo en un molino de bolas, como también mediante fuerzas de cizallamiento, por ejemplo en un dispersor con un disco dentado o una unidad de rotor-estator. Preferiblemente, el desmenuzamiento de las partículas tiene lugar en un molino de chorro húmedo, en el que los chorros de la suspensión son llevados a colisión con una velocidad de preferiblemente más de 300 m/s, de manera particularmente preferida de 400 a 1000 m/s y, en particular, de 600 a 900 m/s. Para ello, preferiblemente la suspensión de las partículas se desmenuza primeramente con un dispersor, y la suspensión, así obtenida, se conduce luego con una presión en el intervalo a 50 a 500 MPa a través de al menos dos toberas con orificios o rendijas con un diámetro de los orificios o una anchura de las rendijas en el intervalo de 0,05 a 1 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,5 mm, que están orientadas a un punto de colisión común. El desmenuzamiento de las partículas tiene lugar preferiblemente en una suspensión que no contiene agua, de manera particularmente preferida en una suspensión que no contiene ningún otro disolvente, además de los alcoholes mencionados. De manera particularmente preferida se desaglomera un ácido silícico pirógeno hidrofobizado, es decir, se desmenuzan los aglomerados de las partículas primarias del ácido silícico pirógeno. El desmenuzamiento de las partículas de ácido silícico hidrofobizado tiene lugar preferiblemente en el caso de un contenido de la suspensión en ácido silícico hidrofobizado en el intervalo de 5 a 30% en peso. Mediante la elección de un contenido de este tipo se pueden obtener, ya en el caso de una escasa aportación de energía, partículas particularmente pequeñas.

5 Para la preparación de dispersiones de acuerdo con la invención que contengan más de 40% en peso de agua, la suspensión obtenida en la primera etapa se añade entonces a una disolución acuosa de un polímero de carboxivinilo neutralizado. La disolución acuosa del polímero de carboxivinilo neutralizado puede contener uno de los alcoholes utilizados en la primera etapa.

10 La preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención que contienen menos de 40% en peso de agua tiene lugar, por el contrario, preferiblemente con las otras etapas para la preparación de una disolución acuosa concentrada de un polímero de carboxivinilo neutralizado, adición de la disolución obtenida a un medio que contiene más de 60% en peso de al menos un alcohol de la serie etanol, 1-propanol y 2-propanol, y adición de la suspensión de la primera etapa a la mezcla obtenida en este caso.

15 La disolución acuosa del polímero de carboxivinilo neutralizado se prepara preferiblemente de manera que una dispersión acuosa del polímero de carboxivinilo se mezcla con agente neutralizante y se agita hasta que el valor del pH de la dispersión se encuentre en el intervalo de 7 a 9 y el polímero de carboxivinilo haya pasado a disolución.

20 Las dispersiones preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una elevada estabilidad de la dispersión y, después de la aplicación sobre una superficie, proporcionan un efecto repelente del agua y autolimpiador particularmente elevado.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención, pero sin limitar el objeto de la invención.

25 Ejemplos

Desmenuzamiento de ácido silícico hidrofobizado en presencia de hexametildisilazano

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

30 Una dispersión de ácido silícico pirógeno hidrofobizado Aerosil® R 812 S en decametilciclopentasiloxano se preparó tal como se describe en el documento WO 2007/053266 en el Ejemplo Q en los párrafos [0179] y [0181]. El valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas, determinado mediante dispersión del láser con un aparato Horiba LA-910, ascendió a 190 nm. La proporción de partículas con un tamaño de partículas mayor que 200 nm ascendió a 45% en peso.

35 Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

40 Se repitió el Ejemplo 1 como se describe en el documento WO 2007/053266 en el Ejemplo Y en los párrafos [0182] y [0183].

Ejemplo 3

45 A una disolución de 2 g de hexametildisilazano en 798 g de etanol se añadieron, con agitación, 200 g de ácido silícico pirógeno hidrofobizado Aerosil® R 812 S y se dispersaron con un aparato de dispersión Dissolver Dispermat® de la razón social VMA-Getzmann GmbH con un disco dentado con un diámetro de 70 mm durante 15 minutos a  $2200 \text{ min}^{-1}$ . La suspensión obtenida se molió luego en un molino de chorro húmedo con una velocidad del chorro de 700 m/s, presentando el molino de chorro húmedo tres toberas dispuestas en un plano bajo ángulos de  $120^\circ$  y orientadas a un punto de colisión común. El valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas, mediante dispersión del láser con un aparato Horiba LA-910, ascendió según ello a 84 nm. No se encontraron partículas con un diámetro mayor que 200 nm.

50 Ejemplo 4

55 La suspensión obtenida en el Ejemplo 3 se diluyó con 332 g de etanol adicionales.

Preparación de una disolución acuosa concentrada de un polímero de carboxivinilo neutralizado

Ejemplo 5

5 En 365 g de agua se incorporaron por dispersión y se suspendieron uniformemente, con agitación y lentamente, 10 g del polímero de carboxivinilo TEGO® Carbomer 341 ER. Después de agitar durante 30 min, se añadió con agitación una mezcla a base de 12,5 g de tetrahidroxipropiletildiamina y 112,5 g de etanol, tras lo cual se formó una disolución viscosa transparente que presentaba un valor del pH de 7.

Dispersiones para la modificación de una superficie

10 Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)

Tal como se describe en el documento WO 2007/053266 para el Ejemplo de Composición de Tratamiento 15, en el párrafo [0188], 10 partes en peso de la dispersión obtenida en el Ejemplo 1 se mezclaron con 90 partes en peso de decametilciclopentasiloxano. Se obtuvo una dispersión muy fluida de la cual se depositó durante el almacenamiento una parte del ácido silícico dispersado.

15 Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

20 Tal como se describe en el documento WO 2007/053266 para el Ejemplo de Composición de Tratamiento 13, en el párrafo [0188], 10 partes en peso de la dispersión obtenida en el Ejemplo 2 se mezclaron con 90 partes en peso de decametilciclopentasiloxano. Se obtuvo una dispersión muy fluida de la cual se depositó durante el almacenamiento una parte del ácido silícico dispersado.

Ejemplo 8

25 A una mezcla a base de 86,5 g de agua y 1,0 g de etanol se añadieron, con agitación, 2,5 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 10,0 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

30 Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

A una mezcla a base de 87,5 g de agua y 1,0 g de etanol se añadieron, con agitación, 1,5 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 10,0 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual se depositó durante el almacenamiento una parte del ácido silícico hidrofobizado.

35 Ejemplo 10

40 A una mezcla a base de 77,6 g de agua y 16,5 g de etanol se añadieron, con agitación, 2,5 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 3,4 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

Ejemplo 11

45 A una mezcla a base de 75,0 g de agua y 16,6 g de etanol se añadieron, con agitación, 5,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 3,4 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

Ejemplo 12

50 A una mezcla a base de 45,0 g de agua y 42,5 g de etanol se añadieron, con agitación, 5,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 7,5 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

55 Ejemplo 13

A una mezcla a base de 7,5 g de agua, 82,15 g de etanol y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 5,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 5,0 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se

depositó nada en el almacenamiento.

Ejemplo 14 (no de acuerdo con la invención)

5 A una mezcla a base de 2,5 g de agua, 87,15 g de etanol y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 5,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La mezcla obtenida se combinó, con agitación, con 5,0 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión muy fluida de la cual se depositó sólido en el almacenamiento.

10 Ejemplo 15

A una mezcla a base de 25,0 g de agua, 64,65 g de etanol y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 5,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 5,0 g de la suspensión del Ejemplo 3. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

15 Ejemplo 16

20 A una mezcla a base de 6,5 g de agua, 66,5 g de etanol, 10,0 g de decametilciclopentasiloxano y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 10,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 6,65 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

25 Ejemplo 17

A una mezcla a base de 4,25 g de agua, 72,0 g de etanol, 10,0 g de decametilciclopentasiloxano y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 10,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 3,4 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

30

Ejemplo 18

35 A una mezcla a base de 6,75 g de agua, 76,0 g de etanol, 6,0 g de aceite mineral ShellSol® D60 y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 7,5 g de la disolución del Ejemplo 5. La disolución viscosa transparente obtenida se mezcló, con agitación, con 3,4 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión viscosa de la cual no se depositó nada en el almacenamiento.

Ejemplo 19 (no de acuerdo con la invención)

40 A una mezcla a base de 30,0 g de agua, 9,65 g de etanol, 40,0 g de decametilciclopentasiloxano y 0,35 g de cetilmética TEGOPREN® 6801 se añadieron, con agitación, 10,0 g de la disolución del Ejemplo 5. La mezcla obtenida se combinó, con agitación, con 10,0 g de la suspensión del Ejemplo 4. Se obtuvo una dispersión muy fluida con dos fases líquidas.

45 En la Tabla 1 están recopiladas las proporciones de ácido silícico hidrofobizado Aerosil® R 812 S, etanol, agua, disolventes no miscibles con agua, polímero de carboxivinilo TEGO® Carbomer 341 ER e inductor de la adherencia TEGOPREN® 6801 en las dispersiones de los Ejemplos 6 a 19.

Tabla 1  
Proporciones en las dispersiones en % en peso

Ejemplo	Aerosil® R 812 S	Etanol	Agua	LM**	TEGO® Carbomer 341 ER	TEGOPREN® 6801
6*	0,5			99,4		
7*	0,5			99,5		
8	1,5	10,0	88,3		0,05	
9*	1,5	9,8	88,6		0,03	
10	0,51	19,9	79,4		0,05	
11	0,51	20,6	78,7		0,1	
12	1,13	50,0	48,7		0,1	
13	0,75	87,5	11,2		0,1	0,35
14*	0,75	92,5	6,2		0,1	0,35
15	1,0	69,8	28,7		0,1	0,35
16	1,0	74,4	13,8	10,0	0,2	0,35
17	0,51	77,1	11,6	10,0	0,2	0,35
18	0,51	80,6	12,2	6,0	0,15	0,35
19*	1,5	20,4	37,3	40,0	0,2	0,35

5 \* no de acuerdo con la invención

\*\* LM = decametilciclopentasiloxano, a excepción del Ejemplo 18 con LM = ShellSol® D60

#### Modificación de superficies con dispersiones de ácido silícico

- 10 Las dispersiones se aplicaron sobre la superficie en todos los ensayos con un pincel de 2 cm de anchura con cerdas de material sintético. La cantidad de aplicación se encontraba en cada caso en aprox. 100 g/m<sup>2</sup>. Las superficies tratadas se dispusieron en posición vertical para el secado. El tiempo de secado se determinó visualmente como el instante a partir del cual la superficie durante el secado ya no parecía estar húmeda. El aspecto de la superficie tratada se valoró después del tiempo de secado. El ángulo de contacto de gotas de agua sobre la superficie se determinó ópticamente con gotas de aguas de un volumen de 50 µl sobre una superficie horizontal con un aparato medidor del ángulo de contacto OCA35 de la razón social DataPhysics Instruments GmbH. El escurrido del agua de la superficie se determinó aplicando sobre la superficie horizontal gotas de agua de un volumen de 50 µl, la superficie se inclinó luego bajo un ángulo de 45° y se valoró visualmente el escurrido de las gotas de agua según los criterios de la Tabla 2. Se determinó la durabilidad de la modificación vertiendo agua en porciones de 2 l a partir de una probeta graduada sobre una superficie tratada e inclinada bajo un ángulo de 45° hasta que las gotas de agua permanecieron adheridas a la superficie con un ángulo de contacto menor que 90°.

Tabla 2  
Evaluación del escurrimiento de gotas de agua de una superficie tratada

Comportamiento frente al escurrimiento visualmente observado	Evaluación
Escurren todas las gotas de agua	1
Escurren gotas de agua y sólo se adhieren ocasionalmente a la superficie	2
Escurren gotas de agua y se adhieren en algunos puntos de la superficie	3
Escurren gotas de agua y se adhieren en numerosos puntos de la superficie	4
La mayor parte de las gotas de agua se adhieren a la superficie, sólo unas pocas escurren	5
Todas las gotas de agua se adhieren a la superficie	6

#### Ejemplo 20

- 30 Una superficie de madera cepillada, no tratada, fue modificada con diferentes dispersiones de ácido silícico y el tiempo de secado, el aspecto, el ángulo de contacto de las gotas de agua y el escurrido de las gotas de agua se determinaron con los métodos arriba mencionados. Los resultados están recopilados en la Tabla 3.

Tabla 3

Modificación de una superficie de madera con dispersiones de ácido silícico

5

Dispersión de ácido silícico	Tiempo de secado	Aspecto	Ángulo de contacto	Ecurrido de gotas de agua
Ejemplo 6*	> 3 h	Variación del color	< 90°	4
Ejemplo 7*	> 3 h	Variación del color	< 90°	4
Ejemplo 8	15 min	Invariable	> 140°	3
Ejemplo 13	15 min	Invariable	> 140°	2
Ejemplo 15	15 min	Invariable	> 140°	2
Ejemplo 16	10 min	Invariable	> 140°	2

\* no de acuerdo con la invención

## Ejemplo 21

10 Una superficie de arenisca no tratada fue modificada con diferentes dispersiones de ácido silícico y el tiempo de secado, el aspecto, el ángulo de contacto de las gotas de agua y el escurrido de las gotas de agua se determinaron con los métodos arriba mencionados. Los resultados están recopilados en la Tabla 4.

Tabla 4

15

Modificación de una superficie de arenisca con dispersiones de ácido silícico

Dispersión de ácido silícico	Tiempo de secado	Aspecto	Ángulo de contacto	Ecurrido de gotas de agua
Ejemplo 6*	> 3 h	Variación del color	< 90°	4
Ejemplo 7*	> 3 h	Variación del color	< 90°	4
Ejemplo 8	15 min	Invariable	> 140°	5
Ejemplo 13	15 min	Invariable	> 140°	2
Ejemplo 15	15 min	Invariable	> 140°	2
Ejemplo 16	10 min	Invariable	> 140°	2

\* no de acuerdo con la invención

## 20 Ejemplo 22

25 Una superficie de madera revestida con una lámina de material sintético fue modificada con diferentes dispersiones de ácido silícico y el tiempo de secado, el aspecto, el ángulo de contacto de las gotas de agua y la durabilidad de la modificación se determinaron con los métodos arriba mencionados. Los resultados están recopilados en la Tabla 5.

Tabla 5

30 Modificación de una superficie de madera revestida con una lámina de material sintético con dispersiones de ácido silícico

Dispersión de ácido silícico	Tiempo de secado	Ángulo de contacto	Durabilidad
Ejemplo 6*	> 3 h	> 140°	6 l
Ejemplo 7*			2 l
Ejemplo 15	15 min	> 140°	20 l

\* no de acuerdo con la invención

## 35 Ejemplo 23

Una superficie de vidrio fue modificada con diferentes dispersiones de ácido silícico y el tiempo de secado, el aspecto, el ángulo de contacto de las gotas de agua y la durabilidad de la modificación se determinaron con los

métodos arriba mencionados. Los resultados están recopilados en la Tabla 6.

Tabla 6

5

Modificación de una superficie de vidrio con dispersiones de ácido silícico

Dispersión de ácido silícico	Tiempo de secado	Aspecto	Ángulo de contacto	Durabilidad
Ejemplo 6*	> 3 h	Irregularmente blanquecino	> 140°	2 l
Ejemplo 16	30 min	Apenas visible blanquecino	> 140°	> 40 l

\* no de acuerdo con la invención

10 Los Ejemplos 20 y 21 demuestran que con las dispersiones de acuerdo con la invención, en contraposición a las dispersiones conocidas a partir del documento WO 2007/053266, también se puede alcanzar una modificación repelente del agua de la superficie sobre superficies porosas y aspirantes mediante la aplicación de la dispersión con un pincel, sin que se modifique esencialmente el aspecto de la superficie.

15 Los Ejemplos 22 y 23 demuestran que las dispersiones de acuerdo con la invención, en contraposición a las dispersiones conocidas a partir del documento WO 2007/053266 se secan sobre superficies no porosas de una forma más rápida y uniforme y determinan una modificación más duradera.

Ejemplo 24 (no de acuerdo con la invención)

20

Una mezcla a base de 15% en peso de ácido silícico pirógeno hidrofobizado Aerosil® R 812 S, 82% en peso de decametilciclopentasiloxano y 3% en peso de hexametildisilazano se molió en un molino de chorro húmedo dos veces tal como se describe en el Ejemplo 3. El valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas, determinado mediante dispersión del láser con un aparato Horiba LA-910, ascendió después de la primera molienda, a 286 nm y, después de la segunda molienda, a 132 nm. La proporción de partículas con un tamaño de partícula mayor que 200 nm ascendió, después de la primera molienda, a 93% en peso y, después de la segunda molienda, a 6% en peso. La dispersión obtenida se mezcló con 2 partes en peso de decametilciclopentasiloxano. Se obtuvo una dispersión muy fluida a partir de la cual se depositó durante el almacenamiento una parte del ácido silícico dispersado. El Ejemplo demuestra que las dispersiones conocidas a partir del documento WO 2007/053266 en decametilciclopentasiloxano no son estables al almacenamiento tampoco en la dispersión en un molino de chorro húmedo.

30

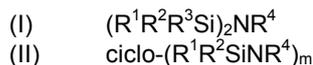
## REIVINDICACIONES

- 1.- Dispersión para la modificación de una superficie con ácido silícico hidrofobizado, que comprende  
 0,1 a 25% en peso de ácido silícico hidrofobizado,  
 5 8 a 90% en peso de al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol, 7 a 89% en peso de agua,  
 0 a 30% en peso de disolventes no miscibles con agua y  
 0,04 a 5% en peso de al menos un polímero de carboxivinilo, presentándose el polímero de carboxivinilo en forma  
 neutralizada.
- 10 2.- Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada por que el ácido silícico hidrofobizado presenta un valor  
 mediano, referido al peso, de la distribución por tamaño de las partículas en el intervalo de 50 a 800 nm,  
 preferiblemente de 50 a 200 nm.
- 15 3.- Dispersión según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el ácido silícico hidrofobizado se preparó  
 mediante desmenuzamiento de partículas de un ácido silícico hidrofobizado en una suspensión que contiene al  
 menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y al menos un silazano de la fórmula (I) o (II)  
 (I)  $(R^1R^2R^3Si)_2NR^4$   
 (II)  $\text{ciclo-}(R^1R^2SiNR^4)_m$   
 en donde  
 20 los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de  
 carbono,  
 el radical  $R^4$  es hidrógeno o metilo y  
 m es de 3 a 8.
- 25 4.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el polímero de carboxivinilo está  
 neutralizado con una alcanolamina, preferiblemente tetrahidroxipropiletildiamina.
- 5.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el polímero de carboxivinilo es un  
 copolímero que comprende, como unidades monómeras,  
 30 a) ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y  
 b) un éster del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con un alcohol  $C_{1-4}$ .
- 6.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el polímero de carboxivinilo es un  
 copolímero reticulado que comprende, como unidades monómeras,  
 35 a) ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y  
 b) un éster del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con un alcohol  $C_{10-30}$ .
- 7.- Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la dispersión contiene hasta 30% en  
 peso de agua y, adicionalmente como inductor de la adherencia, un polisiloxano de la fórmula (III) o (IV)  
 40 (III)  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)R^5SiO]_nSi(CH_3)_3$   
 (IV)  $\text{ciclo-}[(CH_3)R^5SiO]_p$ ,  
 en donde los radicales  $R^5$ , distribuidos estadísticamente, son grupos metilo o radicales hidrocarbonados con 6 a 24  
 átomos de carbono, en donde al menos uno de los radicales  $R^5$  no es metilo,  
 n es de 1 a 100 y  
 45 p es de 3 a 100.
- 8.- Dispersión según la reivindicación 7, caracterizada por que el polisiloxano presenta un peso molecular medio de  
 menos de 10000 g/mol, preferiblemente de menos de 1000 g/mol.
- 50 9.- Uso de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la modificación de una superficie con ácido  
 silícico hidrofobizado.
- 10.- Procedimiento para la modificación de una superficie con ácido silícico hidrofobizado, caracterizado por que  
 una dispersión conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8 se aplica sobre la superficie con un proceso de  
 55 aplicación exento de gotas.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la dispersión se aplica sobre la superficie  
 mediante restriego con un paño o esponja, mediante aplicación con un pincel o un cepillo o mediante rodadura con

un rodillo de aplicación.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la superficie se sumerge en la dispersión y se deja que la dispersión en exceso escurra de la superficie.

5  
13.- Procedimiento para la preparación de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende a) el desmenuzamiento de partículas de un ácido silícico hidrofobizado a un valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas en el intervalo de 50 a 800 nm, preferiblemente de 50 a 200 nm, en una suspensión que contiene al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y al menos un silazano de la fórmula (I) o (II)



en donde

15 los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono,

el radical  $\text{R}^4$  es hidrógeno o metilo y

m es de 3 a 8,

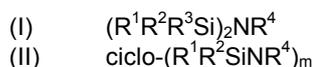
b) preparación de una disolución acuosa concentrada de un polímero de carboxivinilo neutralizado,

20 c) adición de la disolución de la etapa b) a un medio que contiene más de 60% en peso de al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol, y

d) adición de la suspensión de la etapa a) a la mezcla de la etapa c).

14.- Procedimiento para la preparación de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende

25 a) el desmenuzamiento de partículas de un ácido silícico hidrofobizado a un valor mediano de la distribución por tamaño de las partículas en el intervalo de 50 a 800 nm, preferiblemente de 50 a 200 nm, en una suspensión que contiene al menos un alcohol elegido de etanol, 1-propanol y 2-propanol y al menos un silazano de la fórmula (I) o (II)



30 en donde

los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , independientemente uno de otro, son radicales hidrocarbonados con 1 a 12 átomos de carbono,

el radical  $\text{R}^4$  es hidrógeno o metilo y

m es de 3 a 8, y

35 b) adición de la suspensión de la etapa a) a una disolución acuosa de un polímero de carboxivinilo neutralizado.