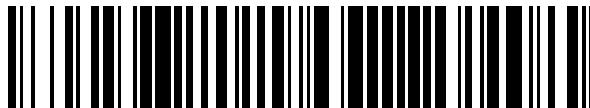


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 927**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C09D 105/08 (2006.01)

C14C 9/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10724299 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2438119**

54 Título: **Composición con efecto impregnante**

30 Prioridad:

04.06.2009 DE 102009023878

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

19.11.2014

73 Titular/es:

**WERNER & MERTZ GMBH (100.0%)
Rheinallee 96
55120 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

**BRAKEMEIER, ANDREAS;
GRATZL, VERA;
HAAK, RALF y
KÜHNAPFEL, SCHIRIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 522 927 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 con efecto impregnante

5 La invención se refiere a un agente impregnante con efecto repelente de agua y aceite así como suciedad, es decir, un efecto impregnante que puede usarse para productos y/o para agentes para superficies de distintos materiales en distintas formas de aplicación.

10 El documento EP 0.180.842 A1 describe un pulverizador impregnante con efecto de mantenimiento del cuero y textiles, que contiene un principio activo compuesto por resinas de fluorocarburo, disolvente así como eventualmente coadyuvantes y uno o varios propelentes, en el que el propelente es un propelente miscible o emulsionable con agua y el disolvente es agua y/o un disolvente miscible con agua, y en el que el principio activo contiene como componentes obligatorios aditivos de mantenimiento del cuero habituales, que eventualmente se dispersan o emulsionan en agua y/o alcohol.

15 Como sustancias para el mantenimiento, se dan los aceites de silicona añadidos al pulverizador impregnante para mejorar la repelencia de agua. Se cita como tipo de emulsión de silicona, entre otros, VP1019 de Wacker-Chemie aminofuncional (catiónico).

20 El documento EP 2.090.295 A1 describe una composición para la reducción del tiempo de secado del cabello, en el que la composición contiene polidimetilsiloxano y al menos un polímero de peinado del cabello que puede ser un polímero catiónico. Se citan, entre otros, un quitosano cuaternizado.

25 En agentes impregnantes corrientes, se usan como principios activos impregnantes frecuentemente resinas de fluorocarburo y/o siliconas (también fluoradas) que pueden fabricarse tanto como productos acuosos como productos basados en disolvente. Según el campo de aplicación y la forma de aplicación, estos agentes conocidos se configuran diferentemente.

30 Mediante el empleo de resinas de fluorocarburo y siliconas fluoradas, pueden conseguirse los requisitos de un agente respecto a la repelencia de agua y aceite, pero da como resultado considerables desventajas debido a las propiedades toxicológicas y el respecto por el ambiente. Las siliconas no fluoradas tienen frente a las resinas de fluorocarburo y siliconas fluoradas en su mayor parte un efecto impregnante menor. Frecuentemente, tienen solo un efecto repelente de agua y solo raramente también un pequeño efecto repelente de aceite.

35 La formulación de pulverizador impregnante da como resultado requisitos especiales, porque ha de prestarse atención particularmente a la toxicología por inhalación, con lo que resultan limitaciones en las posibilidades de formulación de un pulverizador impregnante.

40 La invención se basa en el objetivo de facilitar un agente impregnante y/o agente de mantenimiento que por un lado tenga un buen efecto repelente de agua y por otro lado sea lo más respetuoso posible con el ambiente. Además, el agente impregnante debe tener un buen efecto repelente de aceite y suciedad.

45 Según la invención, se usa uno de los principios activos impregnantes conocidos citados junto con uno de los denominados polímeros catiónicos. Sorprendentemente, se ha mostrado que el efecto impregnante de dicha composición es esencialmente mejor que la suma de los efectos impregnantes de los constituyentes individuales.

Los principios activos impregnantes conocidos comprenden, entre otros, resinas de fluorocarburo y siliconas (resinas de siloxano/silano/silicona, también fluoradas).

50 Los polímeros catiónicos pueden obtenerse mediante la incorporación de grupos básicos que contienen nitrógeno a macromoléculas sintéticas o naturales. Son ejemplos de dichos polímeros catiónicos:

polialquileniminas como polietilenimina,

polivinilaminas como poli(cloruro de vinilamonio), poli(cloruro de dialildimetilamonio), polivinilpiridina

55 polialilaminas,

poliamidaminas,

poliureaminas,

polieteraminas,

60 polímeros que contienen grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, resinas de poliamidamina-epiclorhidrina,

poliacrilaminas,

poliacrilatos, polimetacrilatos y copolimerizados de monómeros parcialmente aminofuncionales,

poliuretanos aminofuncionalizados,

poliolefinas aminofuncionalizadas,

65 biopolímeros aminofuncionales o aminofuncionalizados, por ejemplo, poliamidas o polipéptidos predominantemente de aminoácidos básicos (lisina, arginina, histidina, citrulina y combinaciones de estos).

5 A partir de un grado suficientemente alto de funcionalización con grupos básicos (por ejemplo, funcionalidad amino), pueden disolverse polímeros en soluciones acuosas ácidas con formación de sal. Mediante la protonación de los grupos básicos, se transforman las macromoléculas así en policationes. Por ello, los polímeros sustituidos básicos se designan frecuentemente también como polímeros catiónicos.

10 Los polímeros catiónicos comprenden además quitosano y sus derivados. Si se presentan en la molécula global de quitina de origen natural más unidades de 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranosas desacetiladas que acetiladas, entonces se habla de quitosano. El grado de desacetilación resultante puede variar. Para mejorar la solubilidad en soluciones acuosas y para reducir la viscosidad, puede alterarse así la longitud de cadena y/o el grado de desacetilación del polímero. A causa de los grupos amino libres generados por la desacetilación, el quitosano en solución ácida es un polication con una alta densidad de carga.

15 Para la composición según la invención, se usa un quitosano con un grado de desacetilación de más de 50 %, preferiblemente más de 75 % y particularmente más de 85 %, como por ejemplo de 95 %. El peso molecular puede ascender de aprox. 10.000 Da hasta aprox. 5.000.000 Da, preferiblemente de 100.000 a 2.000.000 y particularmente de 150.000 a 1.000.000 Da, como por ejemplo de 400.000 a 600.000 Da.

20 Además de quitosano y sus derivados, se usan preferiblemente para las composiciones según la invención biopolímeros catiónicos como poliamidas o polipéptidos predominantemente de aminoácidos básicos (polilisina, poliarginina, polihistidina, policitrulina y sus heteropolímeros).

25 Además, se utilizan de modo ventajoso dispersiones de plástico catiónicas como, por ejemplo, copolimerizados de acrilato aminofuncionalizados y copolimerizados de estireno-acrilato, así como poliuretanos aminofuncionalizados alifáticos y aromáticos de tipo poliéster y policarbonato. Entre los polímeros catiónicos, se encuentran según la invención también dispersiones de plástico funcionalizadas básicas adicionales.

30 Se usa preferiblemente como principio activo impregnante conocido un siloxano no fluorado como aminosiloxano, aminoamidossiloxano, alquilaminossiloxano, alquilamidoaminossiloxano o siloxano funcionalizado con poliéter en asociación con un polímero catiónico.

35 El principio activo impregnante conocido puede corresponder a un siloxano funcionalizado de tipo aminoalquilpolidimetilsiloxano, amidoaminoalquilpolidimetilsiloxano, alquilaminoalquilpolidimetilsiloxano, alquilamidoaminoalquilpolidimetilsiloxano, polioxialquilenpolidimetilsiloxano o alquilpolioxialquilenpolidimetilsiloxano.

40 Son adecuados como principios activos impregnantes conocidos, por ejemplo, resinas de fluoroacrilato aminofuncionalizadas para efecto sinérgico con un polímero catiónico, así como siliconas fluoradas (también ampliamente funcionalizadas).

45 El principio activo impregnante conocido puede corresponder a una resina de fluorocarburo de tipo copolímeros de acrilato fluoroalquilados o poliuretanos modificados con fluoroalquilo (de tipo poliéster y policarbonato) o polisulfonamidas fluoroalquiladas o una silicona fluorada de tipo fluoroalquilaminoalquilpolidimetilsiloxano o fluoroalquilmercaptopolidimetilsiloxano.

50 Según la invención, puede combinarse un principio activo impregnante individual de los conocidos citados anteriormente con uno o varios de los polímeros catiónicos o un polímero catiónico individual con uno o varios de los principios activos impregnantes conocidos, así como también varios principios activos impregnantes conocidos con varios de los polímeros catiónicos.

55 El reforzamiento de impregnación sinérgico aparece en presencia de relaciones de concentración relativamente extremas de los componentes. Por ejemplo, la relación de concentración de principio activo impregnante conocido a polímero catiónico asciende a aproximadamente 20:1. El efecto reforzante de impregnación permanece sin embargo también a un exceso de polímero catiónico, por ejemplo, se obtiene a una relación de aproximadamente 1:20.

60 Puede añadirse un polímero catiónico a un agente impregnante en sí conocido para mejorar el efecto impregnante del agente impregnante. Puede usarse una baja proporción de polímero catiónico, particularmente en asociación con una proporción esencialmente reducida de principio activo impregnante conocido, para conseguir un efecto impregnante al menos igual al conseguible por el principio activo impregnante conocido solo a su concentración habitual. Por ello es posible mantener baja la proporción, por ejemplo, de silicona (resina de siloxano/silano/silicona), o también de resina de fluorocarburo o silicona fluorada en un agente impregnante sin aparecer déficit de efecto impregnante frente a una mayor proporción de estos principios activos impregnantes sin presencia de un polímero catiónico.

65 Debido a que un polímero catiónico como quitosano, poliácido funcionalizado o poliuretano funcionalizado no conlleva hasta ahora ninguno de los problemas conocidos de los principios activos impregnantes convencionales

- 5 respecto a las propiedades (eco)toxicológicas, es ventajoso a causa del efecto sinérgico reducir la proporción de principio activo impregnante problemático respecto a sus propiedades ecológicas, como por ejemplo resina de fluorocarburo o silicona fluorada, en un agente impregnante y/o de mantenimiento, consiguiendo en conjunto un efecto impregnante en asociación con un polímero catiónico que solo sería alcanzable de otro modo mediante una alta proporción del principio activo menos respetuoso con el ambiente como, por ejemplo, resina de fluorocarburo o silicona fluorada, en el agente impregnante o de mantenimiento.
- 10 Además de la reducción de la proporción de principio activo problemático respecto al respeto del ambiente, puede sustituirse también completamente mediante el efecto sinérgico según la invención un principio activo problemático a causa de su bioacumulabilidad, como resina de fluorocarburo, en un agente impregnante por un principio activo más respetuoso con el ambiente como, por ejemplo, aminosiloxano, porque el efecto impregnante reforzado por el polímero catiónico en asociación con aminosiloxano da como resultado en conjunto un efecto impregnante que se alcanzaba antes solo con resina de fluorocarburo.
- 15 Es también ventajoso en el efecto sinérgico según la invención que incluso la proporción de siloxano no fluorado en el agente impregnante según la invención puede reducirse o mantenerse baja. Debido a que el siloxano no es bien biodegradable, es ventajosa una menor proporción en un agente impregnante por motivos ambientales.
- 20 El contenido total de principio activo (secado) de un agente impregnante según la invención basado en siliconas no fluoradas puede ascender de aprox. 0,1 a aproximadamente 60 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 40 %, y particularmente de 1 a 20 %. El límite inferior puede encontrarse también a 1 % en peso. El resto hasta 100 % puede comprender agua y/o disolvente así como aditivos. Un intervalo preferido de contenido total de principio activo se encuentra a aproximadamente 10,0 %. Se dan como ejemplos agentes impregnantes con una proporción total de principio activo impregnante conocido con polímero catiónico de 1,1 % y 1,7 %, así como de 6,0 %.
- 25 La relación de silicona no fluorada a polímero catiónico puede variar entre aproximadamente 20 : 1 y 1 : 20 y preferiblemente entre 10 : 1 y 1 : 10, sobre todo entre 10 : 1 y 1 : 10 y particularmente entre 5 : 1 y 1 : 5. Son ejemplos de relación 0,5 : 1, 2,5 : 1 y 3,5 : 1, reproduciéndose ejemplos de realización a continuación con 0,7, 1,2, 1,7, 2,4 y 3,4 : 1.
- 30 El contenido total de principio activo (secado) de un agente impregnante según la invención basado en resina de fluorocarburo o siliconas fluoradas con un polímero catiónico se encuentra la mayoría de veces por debajo del de silicona no fluorada. Dependiendo de los componentes seleccionados, el contenido total de principio activo puede ascender de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 25 % y de 0,5 a 10 %.
- 35 En la práctica, se proporciona frecuentemente un contenido total de principio activo de 0,3 a aproximadamente 3 %, pudiendo encontrarse el límite superior de 2 a 1,5 %. Se reproduce un ejemplo de realización práctico con resina de fluorocarburo y quitosano con un contenido total de principio activo de 0,56 %.
- 40 La relación de resina de fluorocarburo o silicona fluorada como principio activo impregnante clásico y polímero catiónico puede variar mucho en un agente impregnante según la invención dependiendo del grado de reducción requerido del principio activo impregnante clásico. Por ejemplo, es posible reducir la concentración de una resina de fluorocarburo un 60 % sin pérdida de efecto impregnante añadiendo al agente impregnante en lugar de ello un polímero catiónico adecuado, y así la relación de concentración (relaciones en peso) de principio impregnante a polímero catiónico no supera 0,1 : 1, preferiblemente 0,2 : 1. Se reproduce un ejemplo de realización práctico con una relación de 0,12 : 1. En conjunto, puede proporcionarse una relación en el intervalo de 0,05 : 1 a 0,3 : 1.
- 45 Preferiblemente, con el uso de resina de fluorocarburo o silicona fluorada, la proporción de polímero catiónico es siempre mayor que la de resina de fluorocarburo o silicona fluorada, mientras que con el uso de silicona no fluorada la proporción de silicona puede ser también mayor que la de polímero catiónico.
- 50 Se prefieren sistemas hidrosolubles. Una composición según la invención comprende sin embargo también composiciones basadas en disolvente. En los sistemas hidrosolubles, se usa siloxano en composición sinérgica con quitosano, preferiblemente como microemulsión en agua. Un agente impregnante según la invención puede presentarse también como gel o pasta.
- 55 La cooperación sinérgica de un polímero catiónico con un principio activo impregnante convencional puede probarse mediante ensayos.
- 60 Pueden usarse agentes impregnantes hidrosolubles o hidrodispersables para generar efectos repelentes de agua y aceite, por ejemplo en pavimentos. Las sustancias se infiltran superficialmente en materiales absorbentes como, por ejemplo, madera, piedra o corcho y reducen la energía superficial del sustrato tanto que disminuyen fuertemente la capacidad de humectación de la superficie por líquidos. Esto da como resultado un ángulo de contacto elevado de una gota de agua sobre la superficie del sustrato. Además, la velocidad de captación de dichas superficies tratadas se reduce mucho. Así, frecuentemente aparece sobre el sustrato casi ninguna o únicamente una débil formación de película. Mediante esta repelencia de líquido, es posible proteger a pavimentos sensibles a la humedad y absorbentes mediante el tratamiento con estos agentes impregnantes/de mantenimiento
- 65

ante los daños por la humedad o la infiltración de suciedad líquida.

En los siguientes ejemplos, se usa respectivamente quitosano con un grado de desacetilación del 95 % y un peso molecular de 300.000 a 500.000 g/mol (Da).

5 Se usa como copolímero de acrilato catiónico una dispersión que contiene emulsionante (35 % de contenido activo) de un copolimerizado de acrilato-estireno con 25-45 % de proporción en peso de monómeros aminofuncionales y un peso molecular entre 50.000 y 500.000 g/mol (Da).

10 Se usa como polímero de poliuretano una dispersión que contiene emulsionante (35 % de contenido activo) de un poliesterpoliuretano alifático (con aprox. 5-25 % de proporción en peso de monómeros aminofuncionales) y un peso molecular de 15.000 y 200.00 g/mol (Da).

15 En los ensayos se aplicó, si no se indica otra cosa, el agente impregnante acuoso mediante recubrimiento de una vez de la superficie de sustrato respectiva mediante una esponja o paño, secándose el agente impregnante durante 24 horas en condiciones normales sobre la superficie de sustrato antes de aplicar una gota de agua o aceite para ensayar el ángulo de contacto. No se formó ninguna película continua sobre la superficie de sustrato predominantemente porosa.

20 En los siguientes ejemplos, la solución de siloxano dada respectivamente para estabilización contiene tensioactivos como emulsionante, usando respectivamente la misma solución de siloxano para la comparación de los componentes individuales con la composición según la invención, y alterando solo su proporción porcentual

25 Las proporciones dadas a continuación en % en peso se refieren respectivamente a la sustancia seca. Las relaciones dadas anteriormente, en los ejemplos y reivindicaciones, se refieren a relaciones en peso de los componentes.

Ejemplo 1: Combinación de siloxano con quitosano (estática)

30 Como ejemplo, se ilustra una aplicación para repelencia de agua sobre distintos sustratos con un agente impregnante que contiene una microemulsión en agua de un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado (en adelante siloxano) y quitosano con un grado de desacetilación del 95 % y un peso molecular de aprox. 400.000 Da como polímero catiónico.

Ejemplo 1.1 Las Fig. 1a y 2a muestran los resultados de un ensayo de impregnación frente a agua sobre una superficie de corcho lijada, reproduciendo la Fig. 1a una vista de tres placas de corcho y la Fig. 2a una vista oblicua de las placas de la Fig. 1a.

35 Se trató la superficie de corcho A con una solución de siloxano al 0,6 % conocida como principio activo impregnante. Se trató la superficie de corcho B con una solución de quitosano al 0,5 %. Se trató la superficie de corcho C con una composición que contenía 0,6 % de siloxano y 0,5 % de quitosano.

40 La superficie A tratada solo con siloxano muestra una gota de agua aplicada sobre la superficie de corcho con un claro límite y un gran ángulo de contacto con la superficie. Esto corresponde al efecto impregnante esperado de la solución de siloxano al 0,6 %.

45 Una gota de agua aplicada sobre la superficie de corcho B tratada solo con quitosano al 0,5 % se funde y ensancha irregularmente sobre la superficie, formando los bordes de la superficie de humectación un ángulo de contacto pequeño con la superficie de corcho.

La superficie C tratada con la composición de siloxano y quitosano muestra un efecto impregnante claramente mejorado mediante una gota de agua estrechamente limitada, cuyo ángulo de contacto con la superficie está claramente aumentado en comparación con A.

50 Ejemplo 1.2 Las Fig. 1b y 2b del ejemplo 1.2 muestran los resultados de un ensayo de impregnación frente al agua sobre una superficie de madera de haya lijada, reproduciendo la Fig. 1b una vista de tres placas de madera y la Fig. 2b una vista oblicua de las mismas placas de madera.

La superficie de madera A se trató con una solución de siloxano al 1,7 % conocida como principio activo impregnante. La superficie de madera B se trató con una solución de quitosano al 1,7 %.

55 La superficie de madera C se trató con una composición de 1,2 % de siloxano y 0,5 % de quitosano, de modo que su proporción total asciende a 1,7 % correspondientemente a la proporción de 1,7 % de componentes individuales.

La superficie A tratada solo con siloxano muestra una gota de agua con un claro límite y un gran ángulo de contacto con la superficie. Esto corresponde al efecto impregnante esperado de la solución de siloxano al 1,7 %.

60 La superficie B tratada con solo la solución de quitosano al 1,7 % muestra un efecto impregnante más débil.

La superficie C tratada con la composición de siloxano y quitosano muestra un efecto impregnante mejorado mediante una gota de agua estrechamente limitada, cuyo ángulo de contacto con la superficie está aumentado en comparación con A, aunque la proporción de siloxano se reduce de 1,7 a 1,2 %.

65 Por ello, se consigue mediante la composición que contiene quitosano y siloxano un efecto

sinérgico más claro sobre distintos sustratos, que conduce a un efecto hidrofobizante más fuerte y por ello en conjunto a un mejor efecto impregnante.

Ejemplo 2: Combinación de siloxano con quitosano (dinámica)

5 Se midió la alteración del ángulo de contacto de una gota de agua aplicada sobre la superficie del sustrato de madera (haya, lijada como en el ejemplo 1.2) con el tiempo y se reproduce la alteración del ángulo de contacto en el transcurso del tiempo como una curva.

10 Se usó la misma solución de siloxano como microemulsión en agua y el mismo quitosano que en el ejemplo 1, ensayándose quitosano al 1,7 % y siloxano al 1,7 % como componentes individuales y la composición con siloxano al 2,2 % y quitosano al 0,5 %, de modo que en la composición se presentara la misma proporción de 1,7 % de principio activo que en los componentes individuales.

15 La curva A de la Fig. 3 muestra la alteración del ángulo de contacto cuando se aplicó una gota de agua sobre la superficie de madera de haya no tratada. Dio como resultado una disminución del ángulo de contacto desde aproximadamente 68° durante aproximadamente 47 s a aproximadamente 28°.

20 La curva B muestra la alteración del ángulo de contacto cuando se trató la superficie de madera previamente con la solución de quitosano al 1,7 %. El ángulo de contacto cayó desde aproximadamente 70° durante aproximadamente 190 s a aproximadamente 35°

La curva C muestra la alteración del ángulo de contacto con el tratamiento de la superficie con la solución de siloxano al 1,7 %. Dio como resultado al inicio un ángulo de contacto relativamente alto de aproximadamente 115°, que en el transcurso de aproximadamente 165 s cayó a un valor de aproximadamente 13°.

25 La curva D muestra la alteración del ángulo de contacto con el tiempo cuando la superficie de madera se trataba con la composición que contiene siloxano al 1,2 % y quitosano al 0,5 %. A partir de un ángulo de contacto de aproximadamente 127°, se obtuvo después de aproximadamente 190 s todavía un ángulo de contacto de aproximadamente 105°.

30 Por ello, se consigue con la adición relativamente baja de quitosano al 0,5 % a siloxano al 1,2 % (es decir, una relación de principio activo impregnante a polímero catiónico de 2,4 : 1) no solo una caída menor del ángulo de contacto durante el periodo de investigación, sino que se obtiene durante todo el periodo de observación también un ángulo de contacto mayor que con el uso único de los componentes individuales a la misma concentración de principio activo total.

Ejemplo 3: Combinación de siloxano con copolimerizado de acrilato-estireno catiónico

35 Una comparación de polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua (curva A) con copolimerizado de acrilato-estireno aminofuncionalizado al 1,7 % con una proporción en peso de 25-45 % de monómeros aminofuncionales y un peso molecular de entre 50.000 y 500.000 g/mol (Da) como solución ácida en agua (curva B) y una combinación de polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,2 % y copolimerizado de acrilato-estireno aminofuncionalizado al 0,5 % (curva C) sobre la misma superficie de madera que en el ejemplo 2 dio como resultado el desarrollo del ángulo de contacto reproducido en la Fig. 4.

40 La superioridad de la curva C correspondiente a la combinación de siloxano al 1,2 % y copolímero de acrilato-estireno catiónico al 0,5 % (relación 2,4 : 1) frente a los componentes individuales se observa claramente a partir de estas curvas de medida en la Fig. 4, destacándose con especial claridad el efecto sinérgico de los componentes después de un tiempo de aproximadamente 100 s.

45 Ejemplo 4: Combinación de siloxano con poliuretano catiónico

50 Como muestra la Fig. 5, se pusieron en relación un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua (curva A) y un poliesterpoliuretano aminofuncionalizado al 1,7 % con una proporción en peso de aprox.5-25 % de monómeros aminofuncionales y un peso molecular de 15.000 y 200.000 g/mol (Da) como solución ácida en agua (curva B) con una combinación de 1,2 % de polidimetilsiloxano aminofuncionalizado y 0,5 % de poliesterpoliuretano aminofuncionalizado (curva C), dando como resultado sobre la misma superficie de madera que en el ejemplo 2 y 3 de nuevo una clara mejora de la composición según la invención frente al ángulo de contacto conseguible mediante los componentes individuales, sobre todo durante un periodo de observación largo.

55 Ejemplo 5: Combinación de siloxano con quitosano (oleofobización)

Se midió la alteración del ángulo de contacto de una gota de aceite (Kaydol) sobre cuero engrasado como sustrato con el tiempo.

60 La Fig. 6 muestra mediante el desarrollo de la curva A la alteración del ángulo de contacto de la gota de aceite sobre cuero engrasado no tratado.

La curva B muestra el desarrollo del ángulo de contacto cuando el cuero engrasado se trataba previamente con un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua.

La curva C muestra el desarrollo del ángulo de contacto después de tratamiento del cuero engrasado con quitosano al 1,7 %.

65 La curva D muestra el desarrollo del ángulo de contacto en una combinación según la invención de 1,2 % de polidimetilsiloxano aminofuncionalizado y 0,5 % de quitosano (relación 2,4 : 1).

La mejora de la repelencia de aceite de la composición según la invención (curva D) es especialmente clara frente a las curvas B y C de los componentes individuales. Correspondientemente, la curva D obtiene a partir de un ángulo de contacto de aproximadamente 48°, después de aproximadamente 190 s, todavía un ángulo de contacto de aproximadamente 43°, aunque se reducen las proporciones de componentes individuales.

Por tanto, se consigue con una adición relativamente baja de quitosano al 0,5 % y siloxano al 1,2 % en agua no solo una menor caída del ángulo de contacto con el tiempo, sino que se obtiene un ángulo de contacto esencialmente mayor durante todo el periodo de observación que con el uso único de los componentes individuales a la misma concentración de principio activo total.

5
10 Ejemplo 6: Combinación de siloxano con poliuretano catiónico (oleofobización)
En la Fig. 7, se reproduce el desarrollo del ángulo de contacto de una gota de aceite Kaydol sobre papel como sustrato, poniéndose en relación el rendimiento de impregnación de una solución ácida al 1,7 % de un poliesterpoliuretano aminofuncional (curva A) y una solución de un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua (curva B) con una combinación de 1,2 % de siloxano y 0,5 % de poliesterpoliuretano (curva C).

15 También sobre papel se consigue un claro aumento de la oleofobización mediante el empleo de la composición según la invención frente a los componentes individuales. El ángulo de contacto máximo del líquido de ensayo Kaydol se encuentra durante todo el periodo de observación de la composición según la invención significativamente por encima del ángulo de contacto encontrado de los componentes individuales.

20 Ejemplo 7: Combinación de siloxano con poliuretano aminofuncional (hidrofobización y oleofobización de hormigón)
Se comparó sobre una superficie de hormigón el efecto de impregnación de un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua con una combinación de este siloxano y un poliesterpoliuretano aminofuncional al 0,5 %. Así, se determinó el efecto protector de ambos agentes impregnantes frente a la infiltración de distintos líquidos (agua, isopropanol al 10 % en agua o aceite Kaydol) en el hormigón después de un tiempo de contacto de 30 min.

25 La Fig. 9 muestra la superficie de hormigón después de haber humedecido con los líquidos anteriormente citados la superficie de hormigón durante 30 minutos y 30 minutos después de haber retirado de la superficie de hormigón el líquido restante mediante limpieza.
Sobre la superficie A, que se había tratado con la solución de siloxano al 1,7 %, son reconocibles claramente huellas de la infiltración de los distintos líquidos en la superficie de hormigón por manchas oscuras, mientras que sobre la superficie B tratada con la composición según la invención (relación 3,4 : 1), no es reconocible ninguna infiltración del líquido en la superficie de hormigón.

30
35 Ejemplo 8: Combinación de siloxano con quitosano a relaciones de concentración alteradas de los componentes
Como en el ejemplo 1.2, se aplicó como líquido de ensayo una gota de agua sobre una superficie de madera de haya lijada, habiéndose tratado la superficie A con polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 1,7 % como microemulsión en agua y la superficie B con quitosano al 1,7 %.

40 La superficie C se trató con una combinación de aminosiloxano al 0,7 % y quitosano al 1,0 % (combinación de principio activo total 1,7 % y relación 0,7 : 1).
En las Fig. 9 y 10, se muestra en la superficie de madera de haya A tratada solo con siloxano una gota de agua con un claro límite y un ángulo de contacto relativamente grande con la superficie de madera. Como es claramente reconocible, la superficie de madera tratada solo con quitosano apenas muestra efecto impregnante.

45 La superficie de madera C tratada con la combinación de siloxano y quitosano muestra un efecto impregnante claramente mejorado mediante una gota de agua claramente limitada cuyo ángulo de contacto con la superficie de madera está aumentado en comparación con ambas sustancias individuales.

50 Ejemplo 9: Combinación de siloxano con copolímero de acrilato-estireno aminofuncionalizado con contenido elevado de principio activo
Las Fig. 11 y 12 muestran como líquido de ensayo una gota de agua sobre una superficie de madera de haya lijada, poniéndose en relación el rendimiento de impregnación de un polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 6 % como microemulsión en agua sobre la superficie A y un copolimerizado de acrilato-estireno aminofuncionalizado al 6 % como solución ácida en agua sobre la superficie B con una combinación de principios activos de 2,5 % de este aminosiloxano y 3,5 % de este copolimerizado de acrilato-estireno.

55 La superficie A recubierta dos veces mediante un paño de muletón no muestra rendimiento de impregnación, porque los tensioactivos contenidos en la solución de siloxano impiden un efecto impregnante de la solución de siloxano al 6 %.

60 El copolimerizado de acrilato-estireno al 6 % sobre la superficie B tiene un efecto impregnante reconocible.

65 La superficie C tratada igualmente con la combinación según la invención de este siloxano y copolimerizado de acrilato-estireno (principio activo total 6 %, relación de principio activo impregnante a polímero catiónico 0,7 : 1) muestra un efecto impregnante claramente mejorado

mediante una gota de agua estrechamente limitada cuyo ángulo de contacto con la superficie de madera está aumentado. Por ello, se consigue mediante la combinación de principios activos con proporciones reducidas de componentes individuales un efecto sinérgico más claro, aunque la solución de siloxano usada en C contenía los mismos tensioactivos que habían conducido al mal resultado sobre la superficie A.

5 Ejemplo 10.1: Combinación de resina de fluorocarburo con quitosano (hidrofobización de hormigón)
Se aplicó sobre una superficie de hormigón de la Fig. 13 una solución ácida de fluoroacrilato al 0,15 % y se puso en relación con el rendimiento de impregnación de la misma resina de acrilato a una concentración de principio activo reducida de 0,06 % en agua (Fig. 14). La Fig. 15 muestra el rendimiento de impregnación de una combinación según la invención de solo resina de fluoroacrilato al 0,06 % con quitosano al 0,5 % (relación 0,12 : 1).

10 La superficie tratada con la composición de resina de fluoroacrilato y quitosano muestra al menos el mismo muy buen rendimiento de impregnación que la muestra de referencia con alta concentración de resina de fluoroacrilato de 0,15 %. La superficie de referencia tratada con solo la concentración reducida de resina de fluoroacrilato en la Fig. 14 cae claramente respecto al rendimiento de hidrofobización. Por tanto, mediante la adición de quitosano al 0,5 % puede reducirse la concentración de resina de fluoroacrilato necesaria para la impregnación en este caso en 2,5 veces.

15 Ejemplo 10.2: Combinación de resina de fluorocarburo con quitosano (hidrofobización de madera)
Se aplicó sobre una superficie de madera de haya lijada de la Fig. 16 una solución ácida catiónica al 0,15 % de resina de fluoroacrilato y se pone en relación con el rendimiento de impregnación de la misma resina de fluoroacrilato a una concentración de principio activo reducida de 0,06 % en agua (Fig. 17). La Fig. 18 muestra el rendimiento de impregnación de una combinación según la invención de solo 0,06 % de resina de fluoroacrilato con 0,5 % de quitosano (relación 0,12 : 1).

20 La superficie tratada con la composición de resina de fluoroacrilato y quitosano muestra el mismo muy buen rendimiento de impregnación que la muestra de referencia con alta concentración de resina de fluoroacrilato al 0,15 %. La superficie de referencia tratada con solo la concentración reducida de resina de fluoroacrilato en la Fig. 17 cae claramente respecto al rendimiento de hidrofobización. Por tanto, mediante la adición de quitosano al 0,5 % puede reducirse la concentración de resina de fluoroacrilato necesaria para la impregnación también en este caso en 2,5 veces.

35 Un ejemplo de realización práctico de una composición según la invención comprende
quitosano al 0,5 %
polidimetilsiloxano aminofuncionalizado al 0,6 % (relación 1,2 : 1)
perfume al 0,1 %
agente conservante al 0,3 %
ácido fórmico al 0,25 % y
40 el resto agua hasta 100 %.

Puede utilizarse una de dichas composiciones, por ejemplo, como agente para el mantenimiento del suelo.

45 Otro ejemplo de realización con resina de fluorocarburo como principio activo impregnante conocido comprende
quitosano al 0,5 %
resina de fluoroacrilato aminofuncional al 0,06 %
perfume al 0,1 %
agente conservante al 0,3 %
50 ácido fórmico a, 0,25 % y
el resto agua hasta 100 %.

En los ejemplos anteriores, se usó respectivamente solo un principio activo impregnante conocido con un polímero catiónico. Pero también es posible utilizar una combinación de resinas de fluorocarburo y siloxano como principio activo impregnante en asociación con uno o también varios polímeros catiónicos, pudiendo reducirse de este modo la proporción de resina de fluorocarburo adicionalmente sin que aparezca un empeoramiento del efecto impregnante.

60 Uno de los agentes impregnantes y/o de mantenimiento que contiene la composición según la invención puede contener otras sustancias como, por ejemplo, agentes conservantes, aceites, sustancias aromáticas, ácidos, ceras y emulsionantes, tensioactivos, disolventes como por ejemplo alcoholes y similares. Según la forma de aplicación, puede configurarse diferentemente uno de dichos agentes impregnantes. La composición según la invención puede estar contenida, por ejemplo, en pulverizadores impregnantes, agentes impregnantes acuosos y agentes impregnantes aplicables pastosos.

65 Uno de los agentes que contienen la composición según la invención puede utilizarse para distintas superficies duras o elásticas como, por ejemplo, madera y materiales de madera, linóleo, piedra (por ejemplo, caliza),

cemento, hormigón, cerámica, vidrio, plástico y goma o superficies flexibles como, por ejemplo, cuero, textiles, corcho y papel. Es especialmente ventajosa la composición según la invención en la impregnación de superficies absorbentes o porosas.

- 5 Un agente que contiene la composición según la invención puede aplicarse, según la formulación, de distintos modos sobre las superficies para tratar, por ejemplo mediante pulverización, recubrimiento, barrido, por rodillos, rasquetas, inmersión y similares.

REIVINDICACIONES

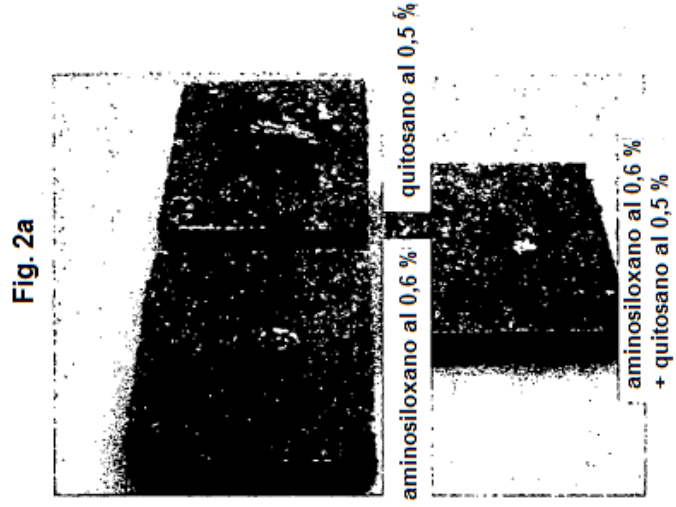
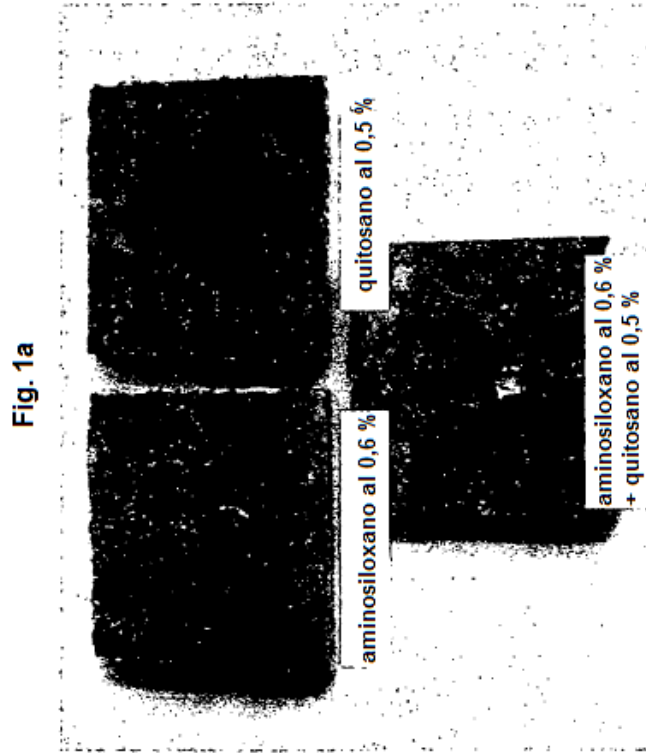
1. Agente impregnante que contiene
 - (A) al menos un principio activo impregnante conocido del grupo de
 - (A1) resinas de fluorocarburos y
 - (A2) siliconas fluidas y
 - (B) al menos un polímero catiónico seleccionado de quitosano, un derivado de quitosano u otro biopolímero, preferiblemente de poliamidas o polipéptidos predominantemente de aminoácidos básicos (lisina, arginina, histidina, citrulina, también en combinación), o de un copolímero de (met)acrilato aminofuncionalizado o un copolímero de estireno-acrilato aminofuncionalizado o un poliuretano alifático y aromático aminofuncionalizado de tipo poliéster y policarbonato.
2. Agente impregnante según la reivindicación 1, en el que se usa quitosano con un grado de desacetilación de más de 50 %, preferiblemente de al menos 75 %, preferiblemente de al menos 85 % y particularmente de al menos 90 %.
3. Agente impregnante según la reivindicación 1, en el que se usa como principio activo impregnante conocido un siloxano no fluorado como aminosiloxano, aminoamidossiloxano, alquilaminossiloxano, alquilamidoaminossiloxano o siloxano funcionalizado con poliéter en asociación con un polímero catiónico.
4. Agente impregnante según la reivindicación 3, en el que el principio activo impregnante conocido corresponde a un siloxano funcionalizado de tipo aminoalquilpolidimetilsiloxano, amidoaminoalquilpolidimetilsiloxano, alquilaminoalquilpolidimetilsiloxano, alquilamidoaminoalquilpolidimetilsiloxano, polioxialquilenpolidimetilsiloxano o alquilpolioxialquilenpolidimetilsiloxano.
5. Agente impregnante según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa una resina de fluoroacrilato aminofuncionalizada en asociación con un polímero catiónico.
6. Agente impregnante según la reivindicación 5, en el que el principio activo impregnante conocido corresponde a una resina de fluorocarburo de tipo copolímeros de (met)acrilato fluoroalquilados o poliuretanos modificados con fluoroalquilo (de tipo poliéster y policarbonato) o polisulfonamidas fluoroalquiladas o una silicona fluorada de tipo fluoroalquilaminoalquilpolidimetilsiloxano o fluoroalquilmercaptopolidimetilsiloxano.
7. Agente impregnante según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de principio activo del agente impregnante asciende de 0,1 a 60 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 40 % en peso y particularmente de 0,5 a 10 % en peso.
8. Agente impregnante según la reivindicación 7, en el que la relación de concentración de silicona no fluorada a polímero catiónico puede variar entre 20 : 1 y 1 : 20, particularmente entre 10 : 1 y 1 : 10 y encontrarse preferiblemente entre 5 : 1 y 1 : 5.
9. Agente impregnante según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la relación de concentración de resina de fluorocarburo o silicona fluorada a polímero catiónico se encuentra de 1:20 a 5:1, preferiblemente de 1:10 a 2:1, particularmente de 1:8 a 0,5:1.
10. Agente impregnante según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la relación de concentración de resina de fluorocarburo o silicona fluorada a polímero catiónico se encuentra de 0,05 : 1 a 0,3 : 1, particularmente de 0,1 : 1 a 0,2 : 1.
11. Agente impregnante según la reivindicación 9 o 10, en el que el contenido total de principio activo de resina de fluorocarburo o silicona fluorada y polímero catiónico se encuentra de 0,3 % en peso a 3 % en peso, particularmente de 0,5 % en peso a 1,5 % en peso.
12. Agente impregnante según la reivindicación 1, que comprende
 - aminoalquilpolidimetilsiloxano al 0,6 %
 - quitosano al 0,5 %
 - perfume al 0,1 %
 - agente conservante al 0,3 %
 - ácido fórmico al 0,25 % y
 - el resto agua hasta 100 %.
13. Agente impregnante según la reivindicación 1, que comprende
 - copolímero de acrilato fluoroalquilado al 0,06 %
 - quitosano al 0,5 %

perfume al 0,1 %
agente conservante al 0,3 %
ácido fórmico al 0,25 % y
el resto agua hasta 100 %.

- 5
14. Agente impregnante según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el agente impregnante que contiene agente impregnante se presenta en forma de solución acuosa.
- 10
15. Agente impregnante según la reivindicación 14, en el que se usa en el agente impregnante siloxano en una microemulsión en asociación con quitosano.
16. Uso de un agente impregnante que contiene
- 15
- (A) al menos un principio activo impregnante conocido del grupo de
(A1) resinas de fluorocarburo y
(A2) siliconas fluoradas o no fluoradas, y
- (B) al menos un polímero catiónico seleccionado de quitosano, un derivado de quitosano u otro biopolímero o de un copolímero de (met)acrilato aminofuncionalizado o un copolímero de estireno-acrilato aminofuncionalizado o un poliuretano alifático y aromático aminofuncionalizado
- 20
- de tipo poliéster y policarbonato
para el tratamiento de superficies sólidas o elásticas como madera y materiales de madera, linóleo, piedra, cemento, hormigón, cerámica, vidrio, plásticos y goma, metal o metal lacado, y para el tratamiento de superficies porosas o absorbentes como cuero, textiles y papel, excluyéndose el uso de cabellos.
- 25

Ejemplo 1.1: Combinación sinérgica de aminosiloxano + quitosano
tipo de material: corcho lijado
líquido de ensayo: agua

Fig. 1a y 2a: Hidrofobización de corcho



Ejemplo 1.2: Combinación sinérgica de aminosiloxano + quitosano
tipo de material: madera de haya lijada
líquido de ensayo: agua

Fig. 1b y 2b: Hidrofobización de madera

Fig. 1b

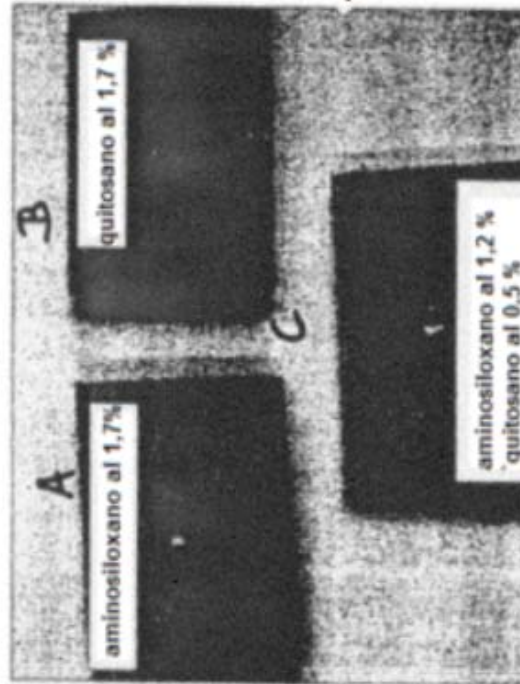
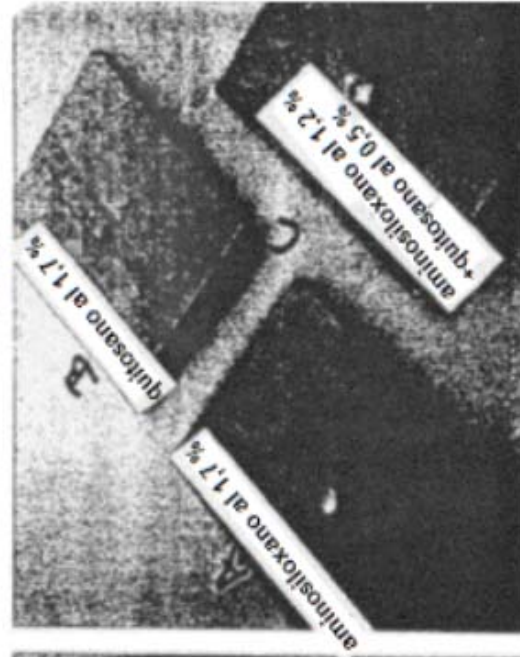
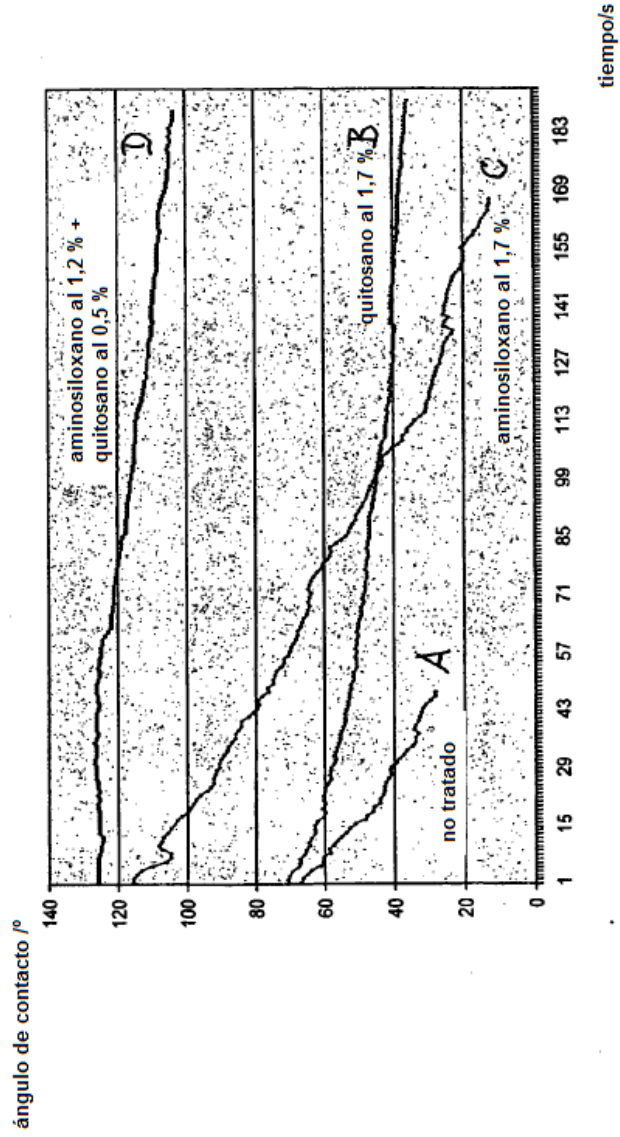


Fig. 2b



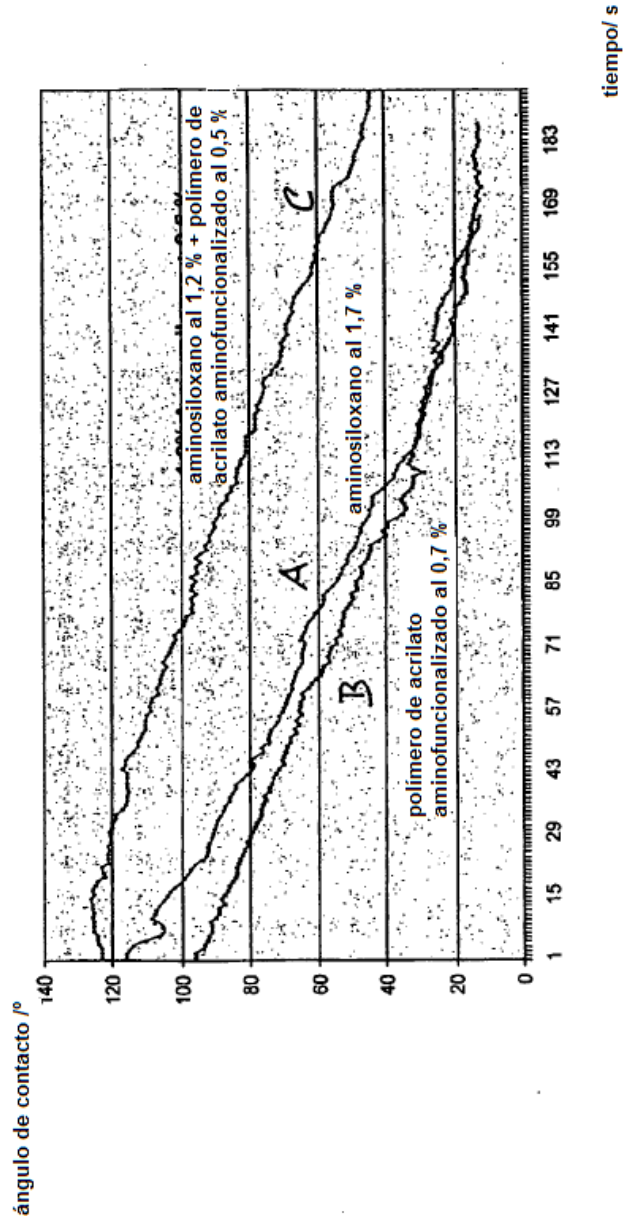
Ejemplo 2: Combinación sinérgica de aminosiloxano + quitosano
 tipo de material: madera de haya lijada
 líquido de ensayo: agua

Fig. 3: Medida progresiva del ángulo de contacto



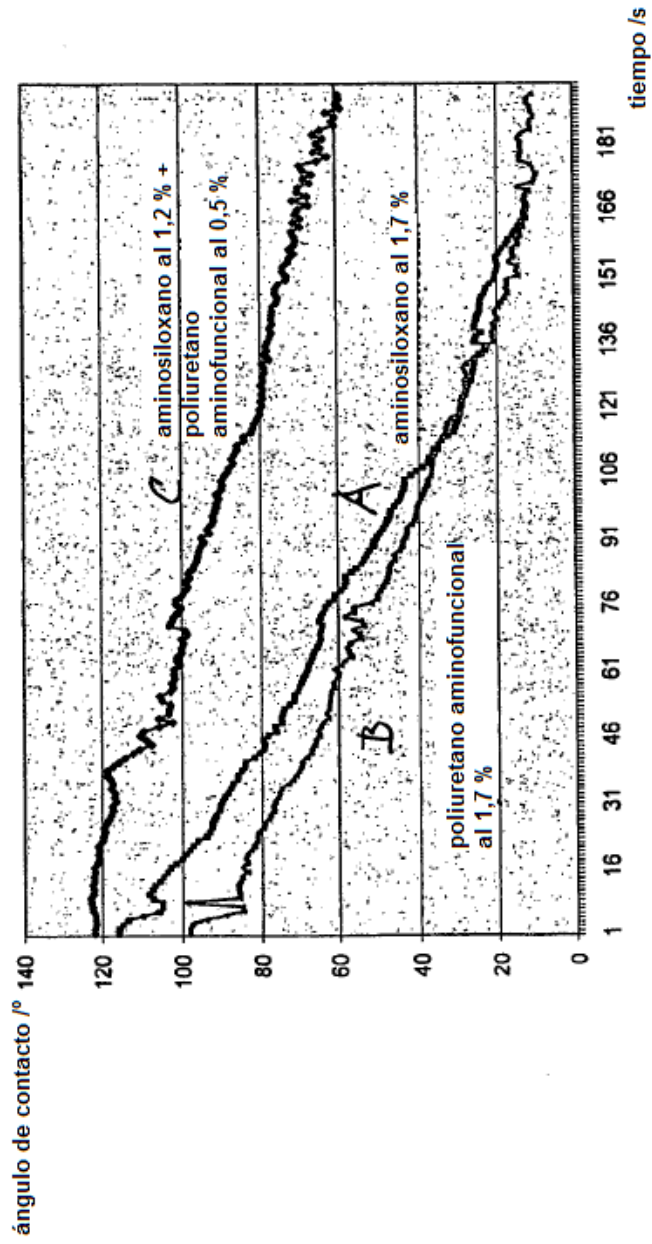
Ejemplo 3: Combinación sinérgica de aminosiloxano + polímero de acrilato aminofuncionalizado
 tipo de material: madera de haya lijada
 líquido de ensayo: agua

Fig. 4: Medida progresiva del ángulo de contacto



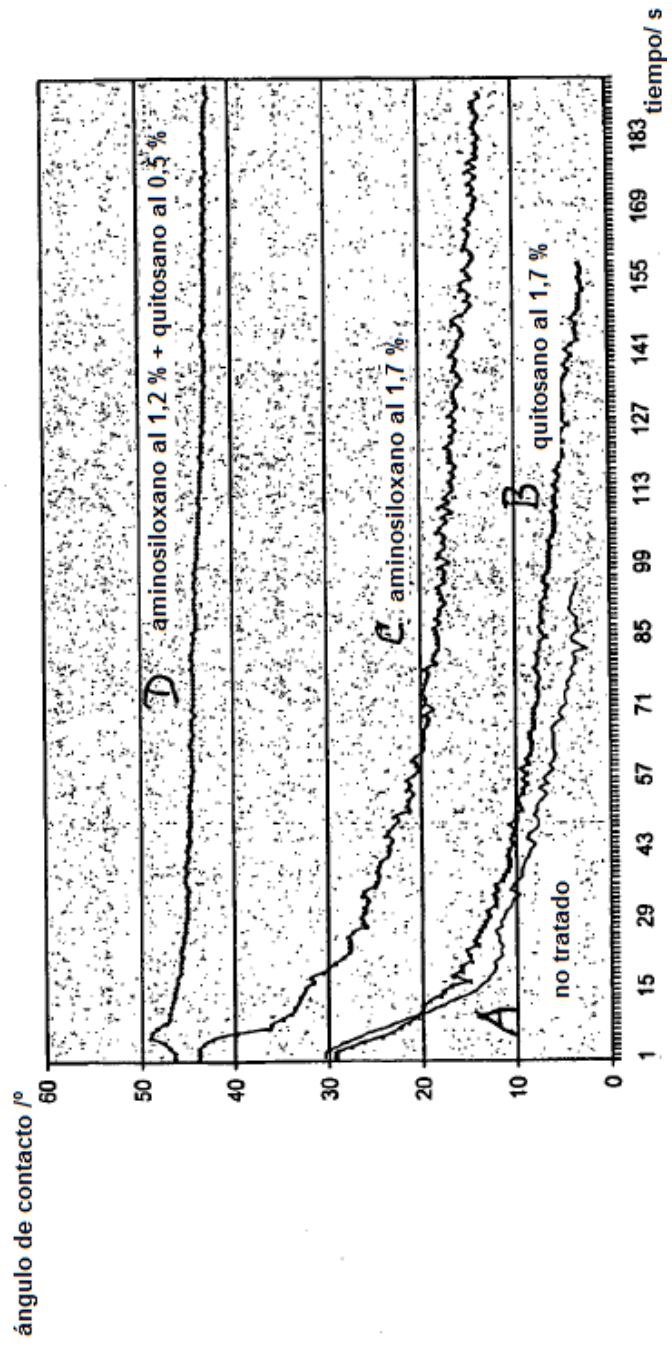
Ejemplo 4: Combinación sinérgica de aminosiloxano + polímero de poliuretano aminofuncional
 tipo de material: madera de haya lijada
 líquido de ensayo: agua

Fig. 5: Medida progresiva del ángulo de contacto



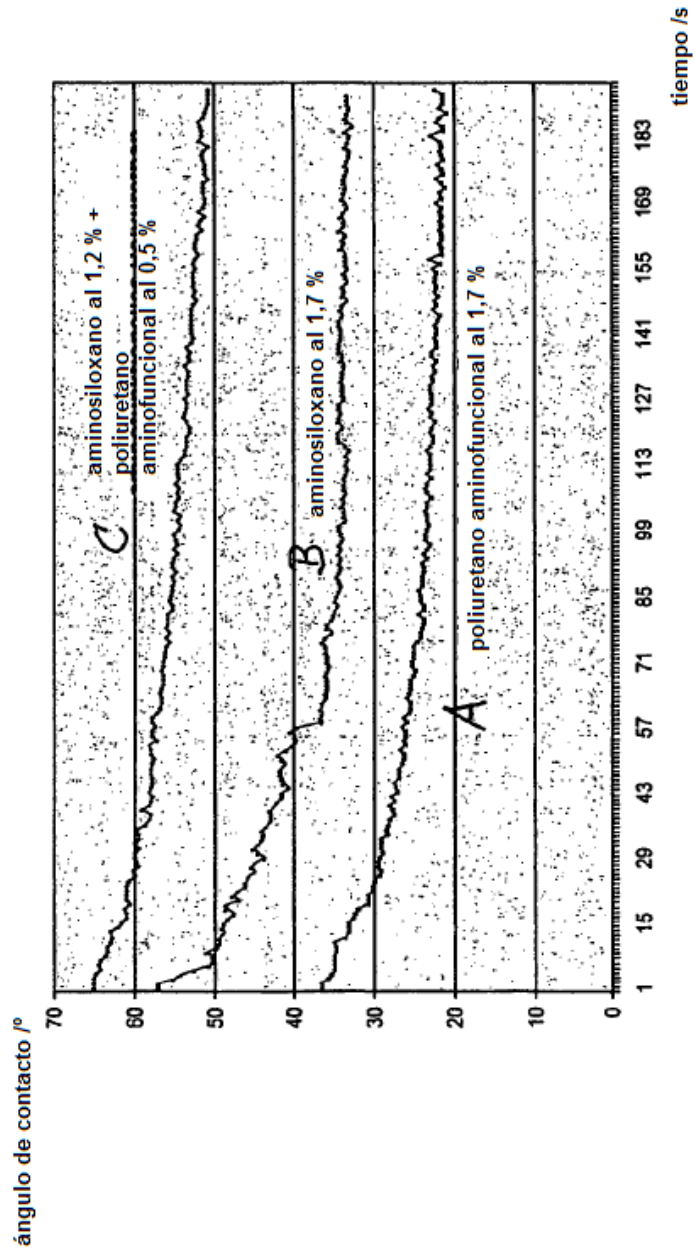
Ejemplo 5: Combinación sinérgica de aminosiloxano + quitosano
 tipo de material: cuero engrasado
 líquido de ensayo: Kaydol (aceite)

Fig. 6: Medida progresiva del ángulo de contacto



Ejemplo 6: Combinación sinérgica de aminosiloxano + poliuretano aminofuncional
 tipo de material: papel
 líquido de ensayo: Kaydol (aceite)

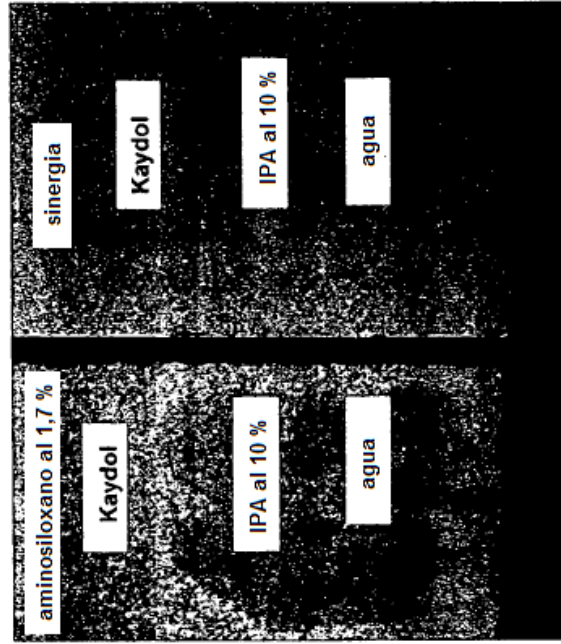
Fig. 7: Medida progresiva del ángulo de contacto



Ejemplo 7: Aminossiloxano al 1,2 % + poliuretano aminofuncional al 0,5 % (sinergia) frente a aminossiloxano al 1,7 %
tipo de material: hormigón
líquidos de ensayo: agua, isopropanol al 10 % (IPA) y Kaydol (aceite)

Fig. 8: Imagen residual después de 30 min de tiempo de interacción y eliminación del líquido residual

Fig. 8



Ejemplo 8: Combinación sinérgica de
aminosiloxano + quitosano
tipo de material: madera de haya lijada
líquido de ensayo: agua

Fig. 9 y 10: Hidrofobización de madera

Fig. 9

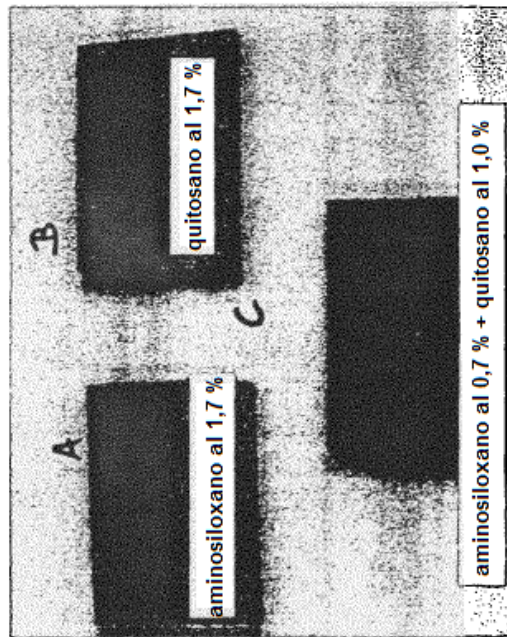
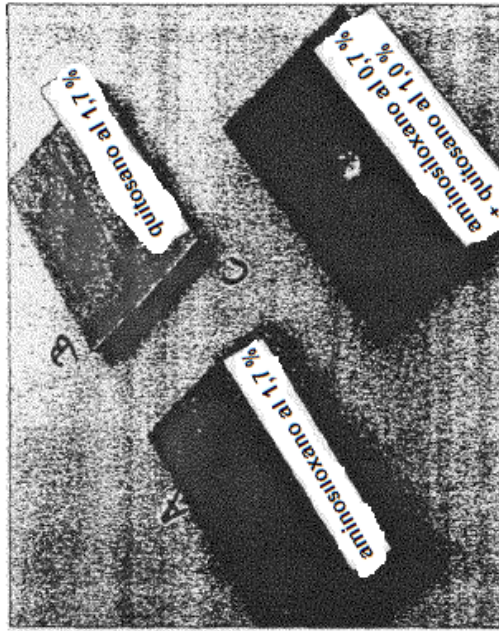
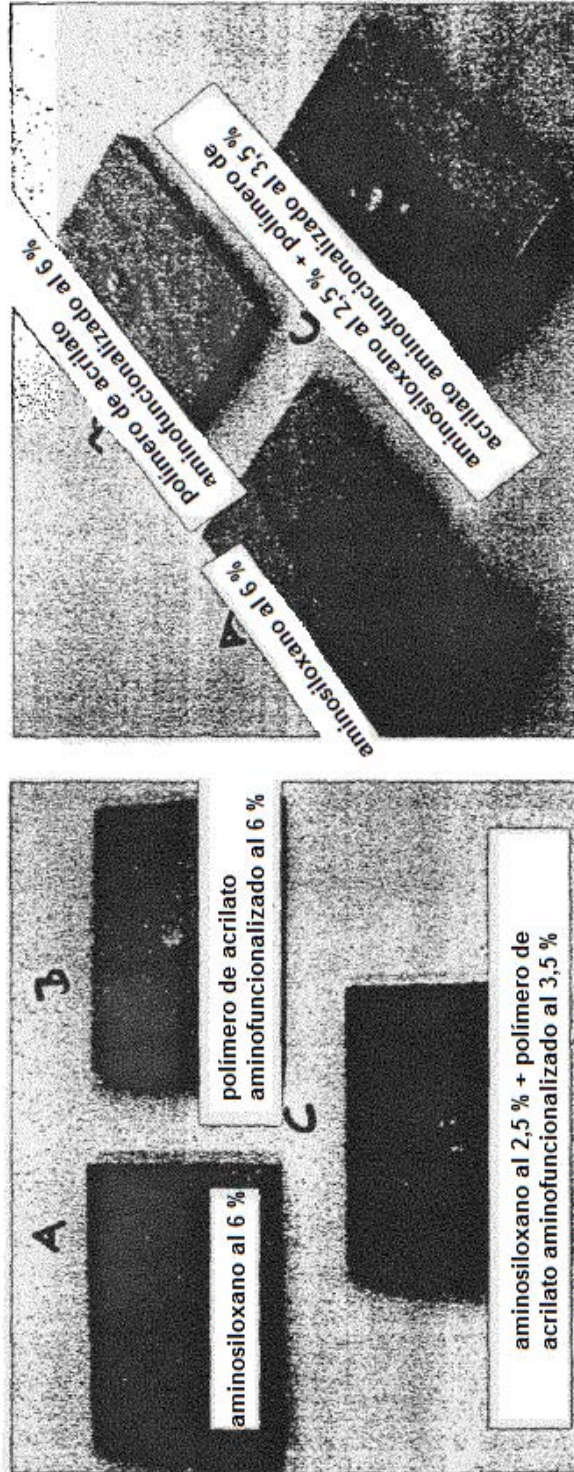


Fig. 10



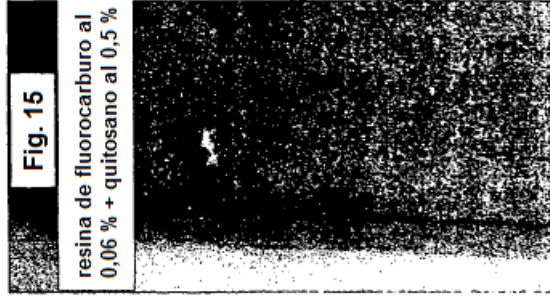
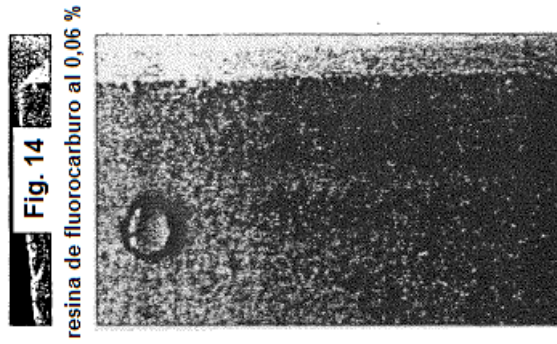
Ejemplo 9: Combinación sinérgica de aminosiloxano polímero de acrilato aminofuncionalizado
tipo de material: madera de haya lijada
líquido de ensayo: agua

Fig. 11 y 12: Hidrofobización de madera



Ejemplo 10.1: Combinación sinérgica de resina de fluorocarburo + quitosano
tipo de material: hormigón
líquido de ensayo: agua

Fig. 13, 14 y 15: Hidrofobización de hormigón



Ejemplo 10.2: Combinación sinérgica de resina de fluorocarburo + quitosano
tipo de material: madera de haya
líquido de ensayo: agua

Fig. 16, 17 y 18: Hidrofobización de madera

