

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 912**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/49** (2006.01)

**C07F 7/08** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2012 E 12722097 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2714623**

54 Título: **Polvos de organosiliconato, un procedimiento para su producción, así como su uso, en particular para la hidrofobización de materiales de construcción minerales**

30 Prioridad:

**23.05.2011 DE 102011076303**

**24.05.2011 DE 102011076344**

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

**24.11.2015**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)**

**Hanns-Seidel-Platz 4**

**81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**STEPP, MICHAEL;**

**AUER, DOMINIK;**

**FELIX, KARL-HEINZ y**

**SCHILDBACH, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 551 912 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

Polvos de organosiliconato, un procedimiento para su producción, así como su uso, en particular para la hidrofobización de materiales de construcción minerales

5 La invención se refiere a polvos de organosiliconato, a un procedimiento para su producción, así como a su uso, en particular para la hidrofobización de materiales de construcción minerales.

10 Los organosiliconatos alcalinos se emplean ya desde hace décadas para la hidrofobización, es decir, la dotación repelente del agua de materiales de construcción. Por norma general, se trata de materiales de construcción inorgánicos que pueden ser de naturaleza silicática y no silicática. Aquí tiene una gran importancia, ante todo, la disolución acuosa del metilsiliconato. En este caso se trata, en particular, del derivado de potasio (metilsiliconato de potasio) o del derivado de sodio (metilsiliconato de sodio). En virtud de su buena solubilidad en agua, se pueden aplicar como disolución acuosa sobre sólidos, en donde, después de la evaporación del agua y bajo la influencia de dióxido de carbono, forman superficies firmemente adherentes e hidrófugas de forma duradera. Dado que no contienen prácticamente ningún radical orgánico disociable por hidrólisis, el curado tiene lugar ventajosamente sin liberación de productos secundarios orgánicos, volátiles, indeseados.

15 Disoluciones acuosas de organosiliconatos son particularmente bien adecuadas para la hidrofobización de materiales de construcción de débilmente ácidos a débilmente alcalinos, en particular de productos a base de arcilla cocida, piedra natural, cemento o yeso.

20 En este caso, la aplicación del agente hidrofobizante puede tener lugar mediante impregnación o hidrofobización en masa. En el caso de la impregnación, por ejemplo productos de arcilla cocida o piedra natural se sumergen durante un determinado tiempo en una dilución acuosa del organosiliconato o se pulverizan con una dilución de este tipo, penetrando la sustancia activa disuelta en agua de forma capilar en la estructura de poros del material de construcción. En función de las condiciones reinantes se desarrolla, después de un cierto tiempo desde unos pocos minutos, pasando por varias horas hasta algunos días después del secado del material de construcción, una zona hidrófoba que rodea al material de construcción y que reduce drásticamente su absorción capilar del agua. En el caso de la hidrofobización en masa, la disolución acuosa del organosiliconato se mezcla, eventualmente después de una dilución ulterior, con la suspensión acuosa (pasta) de un material de construcción. Después del fraguado y del secado del material de construcción se mide una absorción del agua fuertemente reducida en comparación con el material de construcción no hidrofobizado.

30 Por ejemplo, en el documento US 2803561 se describe el uso de disoluciones acuosas de organosiliconatos y de polvo de siliconato de metilo para la hidrofobización de mampostería con contenido en calcio (yeso, piedra caliza).

La preparación de organosiliconatos alcalinos, en particular de metilsiliconatos de sodio o bien de potasio se describió múltiples veces. En la mayoría de los casos se encuentra en este caso, en primer término, la preparación de disoluciones acuosas acabadas para la aplicación y estables al almacenamiento.

35 Por ejemplo, en el documento EP 650968 se describe un procedimiento continuo partiendo de organotriclorosilanos a través del producto intermedio organotrialkoxisilano. Lo ventajoso es en este caso que se recuperan los productos secundarios formados, cloruro de hidrógeno y alcohol, y la disolución del siliconato formada está prácticamente exenta de cloruros.

40 La ventaja de la hidrofobización en masa, p. ej., de yeso o cemento, es que el material de construcción no está rodeado por una zona hidrófoba, sino que es del todo hidrófuga. Esto es particularmente importante en el caso de materiales de construcción que tienden a ser solubles en agua tales como yeso, o cuando el material de construcción es cortado en trozos después del tratamiento hidrófugo. Este procedimiento encuentra aplicación, p. ej., en la producción de planchas de yeso encartonado, planchas de panel-pared de yeso o planchas de fibras de yeso. Los enlucidos y masas de emplastecer o pegamentos para baldosas se suministran al lugar de la obra, sin embargo, como polvos en sacos o silos y sólo allí son mezclados con el agua de amasado. Para la aplicación en enlucidos basados en yeso o cemento, masas de emplastecer, emplastecidos de reparación, pegamentos para baldosas y materiales de construcción minerales similares se requiere, por lo tanto, un agente hidrofobizante sólido que pueda ser agregado a la mezcla en seco lista para la aplicación y que sólo en el caso de la adición de agua durante la aplicación en el lugar, p. ej., en el lugar de la obra, despliegue en poco tiempo su efecto hidrofobizante. Esto se denomina aplicación de mezcla seca.

50 En la mayoría de los agentes hidrofobizantes de mezcla seca habituales conforme al estado actual de la técnica se trata de sistemas soportados, es decir, que un agente hidrofobizante líquido propiamente dicho tal como, p. ej., una sustancia activa de silano y/o siloxano se aplica sobre un material de soporte más o menos químicamente inerte. En este caso, se aplica sólo la cantidad de agente hidrofobizante que permita obtener un polvo seco y capaz de fluir. De esta forma, resultan contenidos activos de sólo 30-50% - de ello se deduce que la masa del material de soporte no activo supone el 50-70% de la masa total. El material de soporte puede ser de naturaleza inorgánica, p. ej., ácidos

silícicos, silicatos, o de naturaleza orgánica, p. ej., poli(alcoholes vinílicos) tal como se describe en el documento WO 2010052201. Mediante la mezclado con el agua de amasado y la entremezclado intensa, el agente hidrofobizante líquido despliega su efecto, mientras que el material de soporte permanece como material de carga afuncional en el material de construcción fraguado. El material de soporte puede tener incluso efectos negativos sobre el material de construcción fraguado final - así, es conocido que poli(alcoholes vinílicos) aumentan tendencialmente la hidrofilia de materiales de construcción de yeso, lo cual es contraproducente.

Agentes hidrofobizantes de mezcla seca habituales tales como sales de ácidos grasos, tienen una serie de inconvenientes. En el caso de estos productos conocidos se manifiesta el problema de que mediante la elevada hidrofobia de los polvos y la migración prematura del agente hidrofobizante al material de construcción a mezclar todavía con agua se manifiesta una capacidad de amasado retardada. Con ello, se produce adicionalmente una pérdida de tiempo para la formación de polvo indeseado del material de construcción mediante la humectación retardada con agua. Asimismo, agentes hidrofobizantes de mezcla seca habituales a base de siloxano tienen un contenido activo comparativamente bajo, dado que éstos se componen la mayoría de las veces de una sustancia activa de siloxano líquida sobre un soporte sólido tal como se describe en el documento WO 2010052201, Ejemplo 1. Al soporte no se le otorga, a excepción del efecto de soporte, significado alguno, además, un aumento del contenido activo conduciría a agentes hidrofobizantes de mezcla en seco pegajosos y ya incapaces de fluir. Como consecuencia de ello, estos agentes hidrofobizantes no son lo suficientemente eficientes.

Los contenidos en sustancia activa más elevados se alcanzan con sistemas no soportados tales como los polvos de siliconato puros descritos, por ejemplo, en el documento US 2803561. En principio, son adecuados como aditivos de mezcla seca. Por ejemplo, el documento DE OS 10107614 describe pegamentos para baldosas basados en cemento que, mediante la adición de 0,1 a 20% de siliconato alcalino, están dotados de hidrofobia como polvos secos. A diferencia de los estearatos u oleatos utilizados habitualmente, los ácidos silícicos de alquilo que se forman en el material de construcción deben garantizar la permeabilidad al vapor de agua y, con ello, no deben impedir el secado de la mampostería o solado. Se mencionan alquilsiliconatos de metales alcalinos con radicales metilo, etilo, así como de los diversos radicales propilo y butilo isómeros. Un inconveniente de estos aditivos es que los representantes más eficaces con más de dos átomos de C en el radical alquilo sólo son accesibles a través de la costosa etapa intermedia de una hidrosililación. Por el contrario, los metilsiliconatos, que se pueden obtener a partir de metiltriclorosilano - un producto secundario del proceso de Müller-Rochow - se pueden adquirir de una manera claramente más económica, actúan de manera no permanentemente hidrófuga, en particular en materiales de construcción basados en cemento fuertemente básicos, en virtud de su solubilidad en agua.

También en el documento US 2898221 se describen alquilsiliconatos de metales alcalinos con un radical metilo, etilo, propilo, vinilo o alilo como aditivos para el hormigón. Los siliconatos empleables también en forma sólida (columna 1 / línea 43) aumentan no sólo la hidrofilia, sino que confieren al material de construcción, en proporciones de 0,05 - 0,7% referido al cemento Portland empleado, también una resistencia a la presión elevada, debiéndose contar, sin embargo, con un comportamiento al fraguado retardado (columna 2 / línea 2). También pueden pasar a emplearse mezclas de diferentes siliconatos (columna 1 / línea 56).

De acuerdo con el documento DE 2245927, disoluciones acuosas de propilsiliconatos de metales alcalinos, también en mezcla con otros alquilsiliconatos, en particular metilsiliconatos, son agentes hidrofobizantes de superficies particularmente eficaces para materiales de construcción fuertemente básicos que no han fraguado todavía por completo. Su preparación tiene lugar en dos etapas mediante hidrólisis mixta de propil-triclorosilano con otros alquiltriclorosilanos y subsiguiente disolución en lejía alcalina. Ejemplos comparativos con metil- y etil-siliconato demuestran su escasa permanencia del efecto de hidrofobización sobre hormigón.

A partir del estado de la técnica descrito resulta evidente que hasta la fecha no existen aditivos de mezcla seca económicos y eficaces a base de siliconato para un empleo universal tanto en materiales de construcción neutros como también de carácter básico. Los metilsiliconatos económicos accesibles a partir de metiltriclorosilano son menos adecuados para aplicaciones en un entorno fuertemente básico, p. ej., cemento, en virtud de su buena solubilidad en agua, lo cual se demuestra en su escasa permanencia del efecto de hidrofobización. Por el contrario, los siliconatos más eficaces en sistemas cementarios con radicales mayores que metilo deben prepararse a través de una etapa del proceso adicional, una costosa reacción de hidrosililación con una olefina como materia prima adicional y, preferiblemente, con el empleo de costosos catalizadores de platino. Mezclas a base de metilsiliconatos y siliconatos con radicales mayores poseen, junto a la complejidad adicional de una doble cadena del proceso desde la producción hasta el almacenamiento, otro gran inconveniente: con el tamaño creciente del radical organilo disminuye la humectabilidad con agua del polvo de siliconato, de modo que incluso pequeñas proporciones en el material de construcción listo para ser aplicado pueden conducir a los problemas arriba mencionados tal como una capacidad de amasado retardada y a una formación de polvo durante el amasado con agua.

El documento US 3.956.570 A da a conocer sales sólidas de organosilanoles, a saber metilsiliconato de potasio / n-propilsiliconato de potasio, en las que la relación en peso de  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  :  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiO}_{3/2}$  es 1:3 y como agentes hidrofobizantes se utilizan sales.

El objetivo era, por lo tanto, encontrar siliconatos en forma de polvo eficazmente hidrofobizantes como aditivos de mezcla seca tanto para materiales de construcción neutros como también fuertemente básicos que se basen en una proporción lo más elevada posible en el metiltriclorosilano económico y que, a pesar de ello, presenten una humectabilidad con agua elevada y, con ello, una buena capacidad de mezclado. El problema se resuelve mediante la invención.

Objeto de la invención son sales (P) sólidas de organosilanoles, de sus productos de hidrólisis/condensación o de organosilanoles junto con sus productos de hidrólisis/condensación con cationes de metales alcalinos, en los que la relación molar de catión a silicio es de 0,5 a 3, y de los que al menos 1% en mol y a lo sumo 99% en mol de los radicales orgánicos presentes se eligen de radicales metilo y etilo y los restantes radicales orgánicos contienen al menos 4 átomos de C.

Sorprendentemente, se encontró que siliconatos de metales alcalinos, que portan tanto radicales metilo o etilo como también radicales organilo mayores, a pesar de su escasa solubilidad en agua, son bien humectables con agua, presentan un fuerte efecto hidrófugo con una elevada permanencia y pueden ser empleados universalmente en materiales de construcción minerales.

Las sales (P) sólidas de estos siliconatos de metales alcalinos se hidrofobizan eficazmente y pueden emplearse en forma de polvo como aditivos de mezcla seca tanto para materiales de construcción neutros como también de carácter fuertemente básico. Las sales (P) sólidas se basan, por ejemplo en una elevada proporción, en el metiltriclorosilano económico y, a pesar de ello, presentan una elevada humectabilidad con agua y, con ello, una buena capacidad de mezcladura en materiales de construcción, así como una excelente eficacia y permanencia, incluso en materiales de construcción fuertemente alcalinos.

Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de sales (P) sólidas de organosilanoles, de sus productos de hidrólisis/condensación o de organosilanoles junto con sus productos de hidrólisis/condensación con cationes de metales alcalinos, en el que, en una primera etapa organosilanoles de la fórmula general 1



o sus productos de hidrólisis/condensación, o los organosilanos de la fórmula general 1 junto con sus productos de hidrólisis/condensación, en donde

**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** significan un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono monovalente unido a Si-C, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno, grupos amino, grupos tiol, grupos alquilo C<sub>1-6</sub> o alcoxi C<sub>1-6</sub>, en el que una o varias unidades -CH<sub>2</sub> no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -O-, -S- o -NR<sup>3</sup>-, y en el que una o varias unidades =CH no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -N=,

**R<sup>3</sup>** significa hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 8 átomos de carbono monovalente, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno o grupos NH<sub>2</sub>,

**Y** significa hidrógeno, F, Cl, Br u OR<sup>4</sup>,

**R<sup>4</sup>** significa un radical hidrocarbonado con 1 a 10 átomos de carbono monovalente, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno o grupos sililo, en el que una o varias unidades CH<sub>2</sub> no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -O-, -S- o -NR<sup>3</sup>-, y en el que una o varias unidades =CH no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -N=,

**a** significa los valores 1, 2 ó 3 y

**b, c, d**, significan los valores 0, 1, 2 ó 3,

con la condición de que b+c ≥ 1 y a+b+d = 4,

se hidrolizan en presencia de agua y sal básica de cationes de metales alcalinos,

estando dimensionada la cantidad de sal básica de modo que a un mol de silicio corresponden 0,5 moles a 3 moles de cationes, y en el caso de que los organosilanos de la fórmula general 1 presenten radicales elegidos de F, Cl, Br, por cada mol de F, Cl y Br está presente otro mol de sal de carácter básico y al menos 1% y a lo sumo 99% de los radicales **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** se eligen de los radicales metilo y etilo, y los restantes radicales **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** contienen al menos 4 átomos de C,

en una segunda etapa, el compuesto HY liberado se separa en forma de gas,

en una tercera etapa se separa agua presente en la mezcla y en una cuarta etapa, se aísla la sal (P) en forma de un sólido.

En el caso de las sales (P) sólidas de organosilanoles, los organosilanoles son preferiblemente los productos de reacción de los organosilanos de la fórmula general 1. Los cationes de metales alcalinos y las relaciones molares son preferiblemente los cationes de metales alcalinos designados en el procedimiento de preparación y las relaciones molares allí indicadas.

En la sal de acuerdo con la invención, la relación molar de catión a silicio preferida asciende al menos a 0,55, preferiblemente al menos a 0,6, de manera particularmente preferida al menos a 0,7, de manera especialmente preferida al menos a 0,8 y a lo sumo a 2,8, preferiblemente a lo sumo a 2,0, de manera particularmente preferida a lo sumo a 1,5, en particular a lo sumo a 1,5, de manera especialmente preferida a lo sumo a 1,1. Preferiblemente, el catión se elige de sodio y potasio.

Las distintas etapas en el procedimiento de acuerdo con la invención no tienen que discurrir en el tiempo

estrictamente separadas una tras otra, sino que, en función del tipo de sustancias de partida, están configuradas de modo que, en el sentido de un rendimiento espacio/tiempo máximo posible, discurren ampliamente paralelas o al menos pasan de una a otra de forma fluida, eventualmente discurren también en una secuencia diferente.

5 En lugar de compuestos monómeros de la fórmula general 1, también pueden emplearse sus productos de hidrólisis/condensación que se forman, p. ej., mediante hidrólisis parcial de los compuestos monómeros individuales o mixtos de la fórmula general 1 o mediante alcoholisis de los precursores de clorosilano correspondientes con un alcohol húmedo, eventualmente en mezcla con los respectivos monómeros.

10 En el caso de los organosilanos de la fórmula general 1, para una reacción rápida y completa se prefiere una determinada proporción de monómeros no hidrolizados y/o no condensados, con lo cual en la mezcla total se presentan preferiblemente al menos 60%, de manera particularmente preferida al menos 80%, en particular al menos 90% de todos los componentes con contenido en silicio. Porciones de oligómeros tolerables resultan, p. ej., cuando el alcohol HOR<sup>4</sup> separado por destilación en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención contenga ya determinadas porciones de agua y se emplee de nuevo para la preparación de los alcoxisilanos. Mediante la creación de un circuito cerrado de sustancias se aumenta claramente la rentabilidad del proceso global.

También pueden emplearse oligómeros mixtos a base de organosilanos de la fórmula general 1, o mezclas de estos siloxanos oligómeros mixtos con silanos monómeros de la fórmula general 1. En este caso, no perturban en los compuestos de la fórmula general 1 o sus oligómeros grupos silanol eventualmente presentes, formados mediante hidrólisis.

20 Preferiblemente, a lo sumo en el caso de 10% en moles, en particular a lo sumo de 1% en moles de los compuestos de la fórmula general 1, Y significa hidrógeno.

25 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** pueden ser lineales, ramificados, cíclicos, aromáticos, saturados o insaturados. Ejemplos de grupos amino en **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** son radicales -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, en donde **R<sup>5</sup>** y **R<sup>6</sup>** pueden ser hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, que pueden estar sustituidos con -OR<sup>7</sup>, en donde **R<sup>7</sup>** puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo, arilalquilo, alquilarilo. En el caso de que **R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>** sean radicales alquilo, unidades CH<sub>2</sub> no contiguas entre sí en ellos pueden estar reemplazadas por grupos -O-, -S- o -NR<sup>3</sup>-. **R<sup>5</sup>** y **R<sup>6</sup>** pueden representar también un ciclo. **R<sup>5</sup>** es preferiblemente hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

30 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** en la fórmula general 1 representan preferiblemente un radical hidrocarbonado con 1 a 18 átomos de carbono monovalente, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno, grupos amino, alcoxi o sililo. Particularmente preferidos son radicales alquilo, radicales cicloalquilo, radicales alquilarilo, radicales arilalquilo y radicales fenilo no sustituidos. Preferiblemente, los radicales hidrocarbonados **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** presentan 1 a 8 átomos de carbono. Particularmente preferidos son los radicales metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo (= isopropilo), 3,3,3-trifluoropropilo, vinilo, 1-n-butilo, 2-metilpropilo (= isobutilo), 1-n-pentilo, 1-n-hexilo, 1-n-heptilo, 1-n-octilo, 2,4,4-trimetil-1-pentilo, 2-etil-1-hexilo, 2-metil-1-pentilo, así como los radicales sub-sumados bajo los conceptos generales isohexilo, isoocilo, y el radical fenilo, muy particularmente el radical metilo, el radical etilo, el radical propilo, el radical isobutilo, el radical 1-n-hexilo, el radical 1-n-octilo, el radical isohexilo y el radical isoocilo.

35 Otros ejemplos de radicales **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** son: radical 3-cloropropilo, clorometilo, 2-(trimetilsilil)etilo, 2-(trimetoxisilil)-etilo, 2-(trietoxisilil)-etilo, 2-(dimetoximetilsilil)-etilo, 2-(dietoximetilsilil)-etilo, 2-butilo, t-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, 10-undecenilo, n-dodecilo, isotridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, alilo, bencilo, p-clorofenilo, o-(fenil)fenilo, m-(fenil)fenilo, p-(fenil)fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-feniletilo, 1-feniletilo, 3-fenilpropilo, 3-(2-aminoetil)aminopropilo, 3-aminopropilo, N-morfolinometilo, N-pirrolidinometilo, 3-(N-ciclohexil)aminopropilo, 1-N-imidazolidinopropilo. Otros ejemplos de **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** son radicales -(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>-, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-R<sup>9</sup> y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>o</sub>H, en donde n, m y o presentan valores de 1 a 10, en particular significan 1, 2, 3, y **R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>** presentan los significados de **R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>**.

45 **R<sup>3</sup>** significa preferiblemente hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con átomos de halógeno. Ejemplos de **R<sup>3</sup>**, en particular para radicales alquilo, están recogidos precedentemente para **R<sup>1</sup>**.

50 **R<sup>4</sup>** en la fórmula general 1 puede presentar dobles enlaces etilénicamente insaturados o puede estar saturado. Preferiblemente, es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono monovalente, eventualmente sustituido con grupos alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, que puede ser lineal o ramificado. Preferiblemente, se trata de radicales alquilo lineales, de manera muy particularmente preferida, el radical metilo y el radical etilo, en particular el radical metilo.

Otros ejemplos de radicales **R<sup>4</sup>** son: radical n-propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, t-butilo, 2-(metoxi)-etilo, 2-(etoxi)-etilo, radical 1-propen-

2-ilo.

En el caso de que  $d = 0$ , entonces la proporción de compuestos de la fórmula general 1 en la que  $a$  significa 2 ó 3, eventualmente sus productos de hidrólisis/condensación o su proporción en productos mixtos de hidrólisis/condensación con compuestos de la fórmula general 1, en la que  $a$  significa 1, se dimensiona preferiblemente de manera que resulten sólidos y asciende preferiblemente a 0 hasta 20% en moles, de manera particularmente preferida a 0 a 10% en moles, en particular a 0% en moles referido a la cantidad total de silano de la fórmula general 1 o bien de sus productos de hidrólisis/condensación.

Preferiblemente,  $d$  significa el valor 0. Preferiblemente, a lo sumo en el caso de 20% en moles, en particular a lo sumo de 5% en moles de los compuestos de fórmula general 1,  $d$  significa un valor 1, 2 ó 3.

10 Ejemplos de compuestos de la fórmula general 1, en los que  $a$  significa 1, son:

MeSi(OMe)<sub>3</sub>, MeSi(OEt)<sub>3</sub>, MeSi(OMe)<sub>2</sub>(OEt), MeSi(OMe)(OEt)<sub>2</sub>, MeSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH-Si(OMe)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)Si(OMe)<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, tBu-Si(OMe)<sub>3</sub>, PhSi(OMe)<sub>3</sub>, PhSi(OEt)<sub>3</sub>, F<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH-Si(OMe)<sub>3</sub>, HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, ci-hexil-Si(OEt)<sub>3</sub>, n-hexil-Si(OMe)<sub>3</sub>, isohexil-Si(OMe)<sub>3</sub>, ci-hexil-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, isooctil-Si(OMe)<sub>3</sub>, isooctil-Si(OEt)<sub>3</sub>, n-octil-Si(OMe)<sub>3</sub>, n-octil-Si(OEt)<sub>3</sub>, hexadecil-Si(OMe)<sub>3</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, ci-hex-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, PhNH-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, hexadecil-SiH<sub>3</sub>, MeSi(OEt)<sub>2</sub>H, PhSi(OEt)<sub>2</sub>H, PhSi(OMe)<sub>2</sub>H, MeSi(OEt)H<sub>2</sub>, propilo-Si(OMe)<sub>2</sub>H, MeSiH<sub>3</sub>, MeSi(OEt)(OMe)H, (MeO)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-SiCl<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>SiSi(OMe)<sub>2</sub>Me, MeSi(OEt)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>, MeSiCl<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>SiSiCl<sub>3</sub>, HSiCl<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>H, HSiCl<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, MeSiCl<sub>3</sub>, MeSiCl<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>C=CH-SiCl<sub>3</sub>, PhSiCl<sub>3</sub>, F<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>3</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>3</sub>, MeSi(OMe)Cl<sub>2</sub>, MeSi(OEt)ClH, EtSiBr<sub>3</sub>, MeSiF<sub>3</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>-SiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>CH-SiCl<sub>3</sub>.

Se prefieren MeSi(OMe)<sub>3</sub>, MeSi(OEt)<sub>3</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub> y PhSi(OMe)<sub>3</sub>, n-hexil-Si(OMe)<sub>3</sub>, isooctil-Si(OMe)<sub>3</sub>, n-octil-Si(OMe)<sub>3</sub>, siendo particularmente preferidos metiltrimetoxisilano, n-hexil-Si(OMe)<sub>3</sub>, isooctil-Si(OMe)<sub>3</sub> y n-octil-Si(OMe)<sub>3</sub>, o bien sus productos de hidrólisis/condensación puros o mixtos.

Ejemplos de compuestos de la fórmula general 1, en los que  $a$  significa 2, son:

Me<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), MeSi(OMe)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MeSi(OMe)<sub>2</sub>Et, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, Ph-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, t-Bu-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>, PhMeSi(OEt)<sub>2</sub>, MeEtSi(OMe)<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, H<sub>2</sub>C=CH-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, ci-hex-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, ci-hex-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, H<sub>2</sub>C=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, Cl-CH<sub>2</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiMe(OEt)<sub>2</sub>, ci-hex-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, n-hexil-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, isohexil-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, isooctil-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, isooctil-Si(OEt)<sub>2</sub>Me, n-octil-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, n-octil-Si(OEt)<sub>2</sub>Me, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, PhNH-CH<sub>2</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, (MeO)<sub>2</sub>MeSi-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiMe(OMe)<sub>2</sub>, (EtO)<sub>2</sub>MeSi-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiMe(OEt)<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>MeSi-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>MeSi-CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, (MeO)<sub>2</sub>MeSiSi(OMe)<sub>2</sub>Me, MeSi(OEt)<sub>2</sub>SiMe(OEt)<sub>2</sub>, MeCl<sub>2</sub>SiMeCl<sub>2</sub>, HCiMeSiSiMeClH, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>SiClH, H<sub>2</sub>C=CH-SiMeCl<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, MePhSiCl<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OMe)Cl, Me<sub>2</sub>Si(OEt)H, EtSiMeBr<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>-SiMeCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>CH-SiMeCl<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OEt)H, Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, EtMeSiH<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OMe)Si(OMe)<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OMe)Si(OMe)Me<sub>2</sub>, hexadecil-SiMeH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OMe)SiMe<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OMe)Si-Me(OMe)<sub>2</sub>.

Se prefieren Me<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>, MeSi(OMe)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y Ph-Si(OMe)<sub>2</sub>Me, siendo particularmente preferidos Me<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub> y MeSi(OMe)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Me significa radical metilo, Et significa radical etilo, Ph significa radical fenilo, t-Bu significa radical 2,2-dimetilpropilo, ci-hexilo significa radical ciclohexilo, el prefijo "iso" (p. ej., isohexilo, isooctilo) significa un radical ramificado (preferiblemente se trata en el caso de los silanos de mezclas con al menos un radical ramificado, isooctilo representa preferiblemente el radical 2,4,4-trimetil-1-pentilo), hexadecil- significa el radical n-hexadecilo.

45 En este caso es determinante que al menos 1%, preferiblemente al menos 10%, de manera particularmente preferida al menos 25% y a lo sumo 99%, preferiblemente a lo sumo 90%, de manera especialmente preferida a lo sumo 75% de todos los radicales  $R^1$  en los compuestos de la fórmula general 1 o sus productos de hidrólisis/condensación se elijan de radicales metilo y etilo.

Las sales de carácter básico presentan preferiblemente un valor pK<sub>B</sub> de a lo sumo 12, de manera particularmente preferida de a lo sumo 10, en particular de a lo sumo 5. Como sales de carácter básico se emplean compuestos que forman en el agua iones hidróxido solvatados y como cationes contienen iones de metales alcalinos. Como sales de metales alcalinos se emplean preferiblemente los hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de cesio, de manera particularmente preferida hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Otros ejemplos de sales de metales alcalinos son carbonatos de metales alcalinos tales como hidrógeno-carbonato de sodio y carbonato de potasio, así como hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos tales como hidrógeno-carbonato de sodio, formiatos de metales alcalinos tales como formiato de potasio, silicatos de metales alcalinos (vidrio soluble) tal como ortosilicato de sodio, metasilicato disódico, disilicato disódico, trisilicato trisódico o silicato de potasio. Además de ello, pueden emplearse también óxidos de metales alcalinos, amidas de

metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos, preferiblemente aquellos que liberen el mismo alcohol que los silanos de la fórmula general 1 empleados.

5 También pueden emplearse mezclas de diferentes sales, eventualmente de diferentes metales alcalinos, por ejemplo mezclas a base de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Componentes secundarios típicos en calidades técnicas de las sales de carácter básico (es decir, en el caso de purezas entre 80 y 99% en peso) tal como agua u otras porciones salinas, p. ej., porciones de sodio en sales de potasio o carbonatos en hidróxidos, no son, por norma general, perturbadores y pueden ser tolerados. Otra variante preferida es el empleo de preparados acuosos de siliconatos de metales alcalinos, eventualmente en mezcla con otras sales de metales alcalinos, preferiblemente hidróxidos de metales alcalinos. Esto es eventualmente ventajoso cuando el preparado acuoso de 10 siliconato (disolución, suspensión, emulsión) se prepare, p. ej., como producto de venta ya en grandes cantidades (p. ej., metilsiliconato de potasio que se puede adquirir en el comercio de WACKER CHEMIE AG como SILRES® BS 16), de modo que únicamente se requiere otra etapa de reacción para preparar las sales sólidas de acuerdo con la invención.

15 La cantidad de sal de carácter básico se elige preferiblemente de manera que por cada mol de silicio corresponden al menos 0,55, preferiblemente al menos 0,6, de manera particularmente preferida al menos 0,7, de manera especialmente preferida al menos 0,8 y a lo sumo 2,8, preferiblemente a lo sumo 2,0, de manera particularmente preferida a lo sumo 1,5, de manera especialmente preferida a lo sumo a 1,1 cationes.

20 En el caso de la presencia de radicales elegidos de F, Cl, Br en la fórmula general 1, la cantidad de F, Cl y Br presente se hace reaccionar con la cantidad estequiométrica de base, preferiblemente con hidróxido de metal alcalino. Los productos de neutralización que resultan en este caso no pueden separarse del organosiliconato o sólo lo pueden hacer con una elevada complejidad y, por lo tanto, permanecen preferiblemente en la sal (P) sólida de acuerdo con la invención, de modo que su contenido en sustancia activa se reduce de manera correspondiente. Preferiblemente, por lo tanto, a lo sumo en el caso de 50% en moles, en particular a lo sumo de 20%, de manera particularmente preferida a lo sumo de 5% en moles de los compuestos de la fórmula general 1, Y significa flúor, 25 cloro y/o bromo.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es la enorme amplitud de variación tolerable de las sustancias de partida y los requisitos relativamente bajos acompañantes de su pureza. Por lo tanto, el procedimiento es muy adecuado para aprovechar también productos secundarios y residuales de toda la asociación de silano/siloxano, por ejemplo residuos de la síntesis directa de silano, mezclas parcialmente alcoxiladas de 30 clorosilano, productos secundarios de hidrosililaciones, residuos de la destilación con contenido en catalizadores, condensados de procesos CVD, y muchos otros. También pueden estar presentes impurezas o productos secundarios líquidos, sólidos o gaseosos que, en la medida en que no sean perturbadores, pueden permanecer en el producto, p. ej., ácido silícico o sales de metales tales como cloruro de hierro, óxido de hierro, óxido de aluminio o catalizadores con contenido en platino o que se puedan separar fácilmente mediante el procedimiento, tales como 35 disolventes.

La cantidad de agua preferiblemente empleada corresponde a la cantidad requerida para la hidrólisis completa de los radicales Y, eventualmente reducida en la cantidad de HY disociable por la sal de carácter básico empleada, así como la cantidad de sustancias del agua eventualmente ligada en la sal de metal alcalino o del agua formada eventualmente en procesos de condensación. A pesar de que para la cantidad de agua no existe químicamente 40 límite superior alguno, por motivos de rentabilidad se mantendrá lo más baja posible la proporción de agua, dado que el agua en exceso tiene que ser separada de nuevo. En virtud de la dosificación más sencilla de disoluciones de la sal de carácter básico en comparación con sólidos, la cantidad deseada de sal de carácter básico se emplea preferiblemente disuelta en la cantidad requerida de agua. Según ello, un exceso de agua será, p. ej., entonces conveniente y aceptable cuando la escasa solubilidad de la sal de carácter básico en agua requiera una mayor 45 cantidad de agua para la preparación de una disolución saturada que la que se requiere para la hidrólisis en el procedimiento de acuerdo con la invención, o la disolución salina esté disponible técnicamente en una correspondiente concentración. Un exceso de agua puede servir también para acelerar la reacción de hidrólisis y/o reducir en una sal sólida de acuerdo con la invención una proporción residual posible de radicales Y no hidrolizados, cuya hidrólisis durante el almacenamiento o la posterior aplicación como agente hidrofobizante pueda conducir a una liberación retardada de los productos de disociación correspondientes (p. ej., metanol). 50

En relación con emisiones lo más bajas posibles en la aplicación de las sales sólidas de acuerdo con la invención, p. ej., como aditivos en materiales de construcción se pretende preferiblemente una hidrólisis en lo posible completa de los radicales Y. En virtud de su elevada eficacia hidrofobizante deben emplearse, sin embargo, sólo concentraciones comparativamente bajas de las sales sólidas de acuerdo con la invención, de modo que cantidades residuales de 55 radicales Y hidrolizables no sean, por norma general, relevantes en la técnica de emisiones y cuya eliminación no justifique, por consiguiente, una complejidad elevada. Por el contrario - p. ej., para determinadas aplicaciones - cuando no se desee un contenido residual particularmente elevado de radicales Y hidrolizados, éste puede ajustarse a la medida deseada mediante disminución de la cantidad de agua empleada.

Una posibilidad de reducir la proporción de agua es la adición de la sal de carácter básico o bien mezcla de la sal de carácter básico ya sea pura en forma de sólido o en forma de disolución en un disolvente orgánico, preferiblemente en el mismo alcohol que se libera eventualmente en la reacción de hidrólisis y la dosificación separada de la cantidad mínima necesaria de agua. Esta variante se ofrece en el caso del empleo de alcoholatos de metales alcalinos o amidas de metales alcalinos hidrolizables como sal de carácter básico. Sin embargo, también pueden pasar a emplearse combinaciones de diferentes disolventes tales como, p. ej., mezclas a base de agua y alcohol.

El agua presenta en la mezcla en la tercera etapa y eventualmente adherida a la sal (P) se incorpora mediante las sustancias de partida y/o se forma durante la reacción.

El compuesto HY liberado en la segunda etapa puede separarse de la mezcla de reacción durante y/o después de la reacción de hidrólisis en forma de gas o bien vapor.

Preferiblemente, las etapas 2 y 3 del procedimiento se llevan a cabo en presencia de un **líquido F**, inerte bajo las condiciones de reacción, cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del compuesto HY liberado y en el que la sal siliconato que resulta como sólido es soluble a 100°C/1 bar hasta a lo sumo 1% en peso.

El **líquido F** inerte no interviene en la reacción bajo las condiciones de reacción. Como **líquido F** inerte se adecúan, preferiblemente, hidrocarburos tales como alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos, o compuestos alquilaromáticos o sus mezclas, así como éteres. Preferiblemente, se emplean alcanos y mezclas de alcanos, cicloalcanos y compuestos alquilaromáticos, de manera particularmente preferida como mezclas de alcanos. Lo ventajoso de las mezclas de alcanos es su bajo precio, así como su buena disponibilidad en diferentes intervalos de ebullición definidos. También pueden emplearse mezclas de diferentes **líquidos F**. Preferiblemente, el punto de ebullición del **líquido F** inerte se encuentra, a 1013 hPa, al menos 10°C, de manera particularmente preferida al menos 30°C por encima del punto de ebullición de HY.

Ejemplos de **líquidos F** son:

n-hexano, ciclohexano, n-heptano, cicloheptano, n-octano, ciclooctano, n-nonano, n-decano, n-dodecano, 2-metilheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isoparafinas, así como Isopar<sup>®</sup> C, E, G, H, L, M de ExxonMobil, benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, etilbenceno, metil-terc.-butiléter, dietiléter, difeniléter, fenilmetiléter y di-n-butiléter.

La proporción del **líquido F** en la mezcla total se elige en este caso preferiblemente de manera que se garantice una buena mezclado a fondo de la suspensión formada y se evite un pegado de las partículas sólidas. Esta proporción asciende preferiblemente al menos a 50% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 100% en peso y preferiblemente a lo sumo a 500% en peso, en particular a lo sumo a 300% en peso de la cantidad esperada de sales (P) sólidas.

Preferiblemente, se disponen las mezclas a base de organosilanos de la fórmula general 1 y/o de sus productos de hidrólisis/condensación, se añade dosificadamente sal de carácter básico y agua, preferiblemente como disolución acuosa.

En la medida en que **Y** tenga en parte o por completo el significado de F, Cl, Br, puede ser más ventajoso disponer sal de carácter básico y agua.

Para la disolución de los participantes en la reacción o para reducir la viscosidad puede ser ventajoso añadir un disolvente. Preferiblemente, para ello se añade el alcohol HOR<sup>4</sup> que eventualmente se forma de todas las maneras en la mezcla de reacción durante la hidrólisis y/o el **líquido F** inerte. La reacción tiene lugar habitualmente a una temperatura de 0°C a 150°C y bajo la presión de la atmósfera ambiente. El procedimiento puede llevarse a cabo, sin embargo, también a una presión más baja o más elevada. El calor de la reacción liberado durante la hidrólisis se puede aprovechar con el fin de calentar la mezcla de reacción. La duración de la dosificación se orienta, por lo tanto, en primer término según la potencia calorífica por parte de la reacción o bien la potencia de refrigeración del reactor. Habitualmente, la potencia calorífica no es suficiente como para hacer hervir las mezclas y separar por completo por destilación el alcohol eventualmente liberado. Por lo tanto, se calienta hasta ebullición preferiblemente ya durante la dosificación o después de finalizada la dosificación y el alcohol que se libera se separa por destilación. Con el fin de alcanzar un rendimiento espacio/tiempo lo más elevado posible, el **líquido F** se aporta dosificadamente en este caso preferiblemente de modo que el grado de carga del recipiente de reacción permanezca constante, es decir, sólo sea reemplazado el volumen de alcohol separado por destilación por parte del **líquido F**. Si el **líquido F** no es miscible con el alcohol que se libera y es específicamente más ligero que el alcohol, esto se puede automatizar simplemente, por ejemplo, con un separador de líquidos que es llenado con el **líquido F** inerte antes de la recogida del destilado de alcohol. En este caso, retorna al recipiente de reacción la misma cantidad de **líquido F** que cantidad de alcohol que se separa por destilación. Cuando ha finalizado la reacción, el alcohol puede ser retirado a través de la válvula del fondo del separador y puede ser utilizado de nuevo, p. ej., para la preparación de los silanos de la fórmula general 1. En el caso de este modo de proceder, el avance de la reacción de hidrólisis se puede vigilar simplemente mediante la determinación de la cantidad de alcohol en el separador, p. ej., mediante la medición del volumen o del

peso, y se puede establecer el punto final. Después de separar por destilación el alcohol, la mezcla se calienta preferiblemente hasta que sean arrastrados restos de alcohol y agua así como, eventualmente, agua formada en los procesos de condensación, mientras que el siliconato precipita en forma de un sólido. De manera particularmente preferida, se calienta hasta el punto de ebullición del **líquido F** inerte. En el caso del empleo de un separador de líquidos, el agua se acumula como fase inferior en el destilado del **líquido F**, de modo que el proceso de secado se puede vigilar asimismo de manera sencilla mediante el control de la cantidad de agua separada.

Si el alcohol liberado se disuelve en el **líquido F** inerte, se procede a destilar preferiblemente sin separador de líquidos hasta el punto de ebullición del **líquido F** de mayor punto de ebullición. Eventualmente, se procede a destilar de forma fraccionada a través de una columna de destilación con una correspondiente potencia de separación, con el fin de separar entre sí por destilación el alcohol, **líquido F** y eventualmente agua. En este caso, se obtienen como destilados habitualmente mezclas a base de alcohol, **líquido F** y eventualmente agua que pueden ser purificadas por separado o empleadas directamente de nuevo para la preparación de los compuestos de partida. En el caso de esta variante del proceso se aporta dosificadamente, de preferencia durante la destilación, en cada caso **líquido F** de reciente aportación en tal cantidad que la mezcla de reacción permanezca siendo agitable.

En la medida en que la mezcla de reacción no esté presente alcohol alguno o no se libere alcohol alguno, es decir, cuando Y = hidrógeno, F, Cl y/o Br, se forman como productos de disociación gases, a saber hidrógeno, HF, HCl, HBr y/o sales difícilmente volátiles que permanecen en el producto, de modo que inmediatamente después de finalizada la reacción se puede separar el líquido inerte. El procedimiento precedentemente descrito puede configurarse en un funcionamiento en tandas o continuo.

En otra variante del procedimiento preferida, que se adecua particularmente para un modo de proceder continuo, se prepara primeramente, mediante reacción de las mezclas a base de organosilanos de la fórmula general 1 (o de sus productos de hidrólisis/condensación, o de los organosilanos de la fórmula general 1 junto con sus productos de hidrólisis/condensación) con sal de carácter básico y en presencia de agua (hidrólisis), una disolución de la sal siliconato (por ejemplo, de forma continua según el procedimiento descrito en el documento EP 650968, preferiblemente con el empleo de al menos una cantidad de agua necesaria para una hidrólisis de los radicales Y y sin una separación por destilación completa del alcohol eventualmente liberado). Esto tiene lugar preferiblemente en ausencia del **líquido F** inerte. En la segunda y tercera etapas llevadas a cabo simultáneamente, la disolución de sal siliconato formada en este caso se pone en contacto con el **líquido F** inerte en condiciones en las que los componentes volátiles de la disolución se evaporan y la sal siliconato precipita en forma de sólido. Preferiblemente, la disolución formada de sal siliconato, que junto a la sal siliconato contiene otros productos de la hidrólisis tal como alcohol o fluoruro, cloruro o bromuro de la sal de carácter básico y, eventualmente agua en exceso, se mezcla con el **líquido F**. En la separación por destilación de los componentes volátiles precipita la sal siliconato sólida en forma de suspensión en el **líquido F** y puede aislarse en la cuarta etapa, por ejemplo, mediante filtración, centrifugación, sedimentación o separación por evaporación del **líquido F** inerte. Preferiblemente, en este caso, se dispone el **líquido F** inerte y se aporta dosificadamente la disolución de la sal siliconato bajo condiciones que garantizan una evaporación inmediata de los componentes volátiles. Las condiciones óptimas en el caso respectivo se pueden determinar fácilmente por el experto en la materia mediante variación de la cantidad de **líquido F**, temperatura, presión y/o velocidad de dosificación. Si la disolución de la sal siliconato finamente distribuida, p. ej., a través de una boquilla, se pone en contacto con el **líquido F** inerte, entonces se puede acelerar el proceso de evaporación. En este caso, la disolución de siliconato se introduce de preferencia directamente por debajo del nivel en el **líquido F**. Para acelerar el proceso de evaporación, también se puede separar por destilación o eliminar una parte de los componentes volátiles de la disolución de sal siliconato aportada dosificadamente en una etapa antepuesta, aconsejándose por motivos de rentabilidad añadir en la hidrólisis sólo la cantidad de agua necesaria para una reacción completa. Las partículas de sal siliconato formadas directamente durante la incorporación dosificada pueden expulsarse continuamente del recipiente de reacción en forma de suspensión y aportarse a un aislamiento de los sólidos eventualmente continuo. El **líquido F** se puede recuperar en este caso casi por completo y emplear de nuevo en el proceso. Con ello, pueden mantenerse bajos los tamaños de los aparatos y las cantidades de **líquido F** a disponer (retener) a pesar de tasas de rendimiento específico correspondientemente elevadas. Otro efecto positivo de esta variante de procedimiento es el corto tiempo de permanencia de la disolución de siliconato bajo condiciones de destilación (preferiblemente por encima de la temperatura ambiente), de modo que incluso disoluciones de siliconato térmicamente inestables pueden ser transformadas por completo y sin manifestaciones de descomposición en suspensiones que, por norma general, presentan una estabilidad térmica elevada. Otra ventaja consiste en que a través de la temperatura del **líquido F** se puede influir durante la dosificación de la disolución de sal siliconato sobre la granulometría de las partículas de sal siliconato formadas. Por norma general, temperaturas más bajas conducen en este caso a un tamaño medio de granos mayor.

Es una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención el que adherencias de sólidas a pastosas en los grupos de mezclado y en la pared del reactor se desprendan en este proceso con un grado de secado progresivo y se forme una suspensión finamente dividida, a partir de la cual se puede aislar la sal (P) sólida de acuerdo con la invención mediante una simple separación de sólidos tal como filtración, sedimentación o centrifugación. En una variante preferida, los componentes volátiles de la suspensión finamente dividida se separan por destilación a la presión de la atmósfera ambiente o a presión reducida, y la sal sólida que precipita se seca. Esto sucede

- preferiblemente a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición a determinar individualmente (p. ej., con una medición DSC) de la suspensión o bien del sólido secado, es decir, habitualmente a temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C, de manera particularmente preferida por debajo de 80°C. Mediante este secado cuidadoso se evitan sobrecalentamientos y, con ello, reacciones de descomposición desencadenada descontrolables. El **líquido F** separado durante el aislamiento del sólido puede utilizarse para el lavado de la instalación, con el fin de suspender los últimos restos de sólidos y aumentar el rendimiento. El sólido aislado en particular a través de filtración, sedimentación o centrifugación puede secarse posteriormente - preferiblemente hasta la constancia de peso - mediante introducción de gas inerte eventualmente calentado, o en un armario de secado o en un mezclador caldeado eventualmente a presión reducida.
- 5
- 10 El procedimiento puede llevarse a cabo en un funcionamiento discontinuo, p. ej., utilizando una caldera con agitador o un secador de paletas con pieza adicional de destilación tal como es habitual en instalaciones de múltiples usos. En virtud de la escasa formación de incrustaciones, no es necesario habitualmente en campañas limpiar de restos de sólidos el reactor entre las distintas tandas. Por lo tanto, el procedimiento se puede realizar, en principio, también en aparatos sin una mezcladura activa.
- 15 Un procedimiento continuo en un reactor de tubos o en un grupo de mezcladura/transporte tal como una amasadora o una extrusora de un solo husillo o de doble husillo o en un secador de paletas horizontal - preferiblemente con varias cámaras para las distintas etapas del procedimiento - es asimismo posible y ventajoso para la producción a gran escala.
- Mientras que en el caso de las variantes de procedimiento precedentemente descritas las etapas 2 y 3 se llevan a cabo en presencia de un **líquido F** inerte, en este caso como transmisor del calor puede servir también un gas correspondientemente atemperado en el que se rocía la disolución de sal siliconato procedente de la etapa 1, o la disolución de siliconato calentada se pone bajo presión y se alivia a través de una tobera (secado por pulverización, evaporación instantánea). Gas y disolución de siliconato pueden ponerse en este caso en contacto entre sí a través de una tobera de dos sustancias. El secado puede tener lugar bajo la presión de la atmósfera ambiente o a una presión superior o inferior. Como gases sirve en este caso aire, pero debido al posible riesgo de incendio y por motivos de seguridad, sin embargo preferiblemente gases inertes tales como nitrógeno, aire empobrecido (como máximo 2% en vol. de oxígeno), argón o helio. Sin embargo, también se pueden emplear hidrocarburos de bajo punto de ebullición, eventualmente sustituidos con halógeno tales como metano, etano, propano, butano, isobuteno, propeno, eteno o tetrafluorometano, trifluorometano, difluorometano y fluorometano, así como mezclas de diferentes gases. La transmisión de calor al gas y/o disolución de sal siliconato puede tener lugar en este caso tanto mediante medios transmisores de calor (aceites, agua, vapor de agua a sobrepresión), calefacción con resistencia eléctrica o radiación de microondas.
- 20
- 25
- 30 También el secado directo de la disolución de sal siliconato procedente de la etapa 1 con un correspondiente secador representa una opción, en la medida en que las incrustaciones que eventualmente se forman durante el secado (etapas 2 y 3) puedan ser desprendidas mecánicamente (p. ej., en un secador de paletas, secador de tornillo sinfín, extrusora o evaporador de corto recorrido o de capa delgada). La separación de los componentes volátiles puede tener lugar a la presión de la atmósfera ambiente o a presión reducida. Esto sucede preferiblemente a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición a determinar individualmente (p. ej., con una medición DSC) de la suspensión o bien del sólido secado, es decir, habitualmente a temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C, de manera particularmente preferida por debajo de 80°C. Mediante este secado cuidadoso se evitan sobrecalentamientos y, con ello, reacciones de descomposición incontrolables desencadenadas. La regulación en temperatura tiene lugar en este caso preferiblemente a través de una calefacción de resistencia eléctrica, medios transmisores de calor (aceites, agua, vapor de agua sometido a sobrepresión) o mediante radiación por microondas.
- 35
- 40
- 45 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que las sales (P) precipitan por norma general en forma de un material a granel bien manipulable. Si se desean tamaños de granos particularmente unitarios o pequeños, p. ej., con el fin de mejorar la capacidad de flujo de la sal (P) de acuerdo con la invención o de garantizar una mejor distribución en el material de construcción, puede ser sin embargo ventajoso desmenuzar mecánicamente (p. ej., mediante molienda en un molino de muelas verticales o en un molino de bolas) en una etapa adicional el sólido aislado después de la etapa 4 y eventualmente clasificarlo a través de tamices o cribado al aire. En el caso de que se desee un grano más tosco, el sólido puede transformarse con métodos habituales, p. ej., mediante útiles de prensado o mediante la adición de un líquido tal como, por ejemplo, agua, en un material con un grano mayor (granulado, nódulos, tabletas, grageas). También mediante la adición de un coadyuvante de flujo o de un agente anti-apelmazante, por ejemplo sobre una base sólida de ácido silícico pirógeno precipitado, arcillas, greda, yeso,
- 50
- 55 cemento, talco, cal o polímeros orgánicos, o sobre una base líquida de aceites de silicona, aceites minerales, poliglicoles, se puede influir asimismo sobre la capacidad de flujo del modo en cada caso deseado. Esto puede tener lugar, p. ej., mediante mezcladura con otro aditivo útil en la aplicación final en una etapa separada.

Las sales (P) sólidas de acuerdo con la invención son muy adecuadas para la aplicación de agentes hidrofobizantes, en particular para sustratos minerales, materiales de construcción y fibras, en particular fibras naturales tales como

celulosa y lana, y fibras sintéticas. La hidrofobización de fibras elaboradas tales como materiales textiles, papel y cartón es asimismo muy bien posible.

Entre los materiales de construcción minerales se prefieren materiales de construcción que fragüen hidráulicamente basados en cemento y yeso que contengan preferiblemente al menos 10% en peso, en particular al menos 20% en peso de yeso y/o cemento.

Entre los yesos se prefieren los denominados yesos reactivos: semihidrato o hemihidrato de sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) en forma de, por ejemplo, yeso de mortero, yeso de estucar, yeso mate o yeso aislante (en inglés stucco o plaster of paris) y anhidritas ( $\text{CaSO}_4$ , anhidritas I, II y III), tal como se obtienen a partir de procedimientos de calcinación conocidos, partiendo de yeso natural o de yesos artificiales. En los procedimientos de calcinación, las fases sulfato de calcio dihidrato, sulfato de calcio semihidrato y anhidritas I, II y III precipitan en sus diferentes formas en diferentes relaciones y mezclas. También son bien adecuados otros tipos de yeso tales como yeso de solados, yeso de mármol, anhidrita, yeso de reciclaje y yesos artificiales (que resultan durante la desulfuración de gas de humo, la preparación de ácido fosfórico y ácido fluorhídrico o de ácidos carboxílicos orgánicos). En función de la aplicación final (p. ej., plancha de yeso encartonado, plancha de panel-pared de yeso, plancha de fibras de yeso, revoque de yeso, masa de emplastecer, yeso de solados, pegamento para yeso, etc.) y de la región de arranque o fuente se emplean yesos de distinta composición como materias primas, pero a menudo sólo se habla de un material de construcción a base de yeso. El yeso puede contener aditivos que facilitan la producción de cuerpos moldeados de yeso o productos de yeso o que mejoran las propiedades de los cuerpos moldeados de yeso y productos de yeso. Los aditivos son, por ejemplo, cargas tales como dióxido de silicio, carbonato de calcio y fibras, aceleradores tales como sulfato de calcio dihidrato, sulfato de potasio o sulfato de aluminio, inhibidores tales como albúminas o sales del ácido tartárico o cítrico, agentes plastificantes y reductores del agua para la pasta de yeso tales como metilcelulosas u otras celulosas derivatizadas, polvos en dispersión basados en poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) o sus derivados tales como sulfonatos de melamina, naftaleno o lignina, polifosfatos o policarboxilatos, inductores de la adherencia para cartón tales como almidones, inductores de la adherencia para enlucidos y masas de emplastecer tales como polvos poliméricos redispersables, aditivos que modifican el valor del pH tales como, p. ej., cal hidratada o cementos.

Se prefiere la hidrofobización de polvos de materiales de construcción. En particular, los sólidos de acuerdo con la invención se emplean como agentes hidrofobizantes de mezcla en seco.

Las sales de acuerdo con la invención son primeramente humectables con agua (hidrófilas) y conducen a una capacidad de amasado muy buena y no disminuida del polvo de material de construcción. Desarrollan entonces rápidamente una hidrofobia con el tiempo que requiere el material de construcción tal como, p. ej., un revoque de yeso o de cemento, una masa de emplastecer de yeso o un pegamento basado en yeso o cemento para el fraguado y, por consiguiente, presentan un equilibrio extraordinario entre hidrofilia e hidrofobia. En este caso, durante su mecanismo de acción no desprenden compuestos orgánicos volátiles (VOC). Con ello, y debido al hecho de que no contienen de manera intencionada materiales de soporte añadidos, pertenecen a los agentes de hidrofobización de mezcla seca disponibles más eficaces.

Para el efecto hidrofobizante no importa en este caso el valor del pH que tenga el material de construcción respectivo. Pueden emplearse tanto mezclas de materiales de construcción con un valor del pH neutro de 7 como también mezclas de materiales de construcción con un valor del pH ácido de 3 a 7, como también mezclas de materiales de construcción con un valor del pH alcalino de 7 a 13.

Materiales de construcción en forma de polvo, que contienen las sales (P) sólidas son asimismo objeto de la invención.

Las sales (P) se adecuan no sólo como aditivos de hidrofobización de mezcla seca, se adecúan asimismo para la hidrofobización de otros materiales de construcción especialmente basados en yeso de una producción industrial, en los que hasta ahora se utilizan agentes hidrofobizantes líquidos. A ellos pertenecen de manera muy particular planchas de fibras de yeso a las que al polvo de yeso o bien la pasta de yeso se añaden para el refuerzo mecánico, fibras inorgánicas u orgánicas, y bloques de yeso o paneles-pared que en la construcción en seco se pegan de manera similar a tejas por medio de morteros de pegado de yeso para formar paredes macizas.

Las sales (P) sólidas de acuerdo con la invención se adecuan para la hidrofobización de planchas de cartón de yeso. La limitación por el contenido en sustancia activa relativamente bajo de disoluciones de siliconato adquiribles en el comercio, p. ej., comparado con aceites de silicona a base de polimetilhidrogenosiloxano (p. ej., SILRES® BS 94 de Wacker Chemie AG), que tienen un contenido en sustancia activa de alrededor de 100%, ante todo para la producción de la plancha de cartón de yeso, pero también para la producción de la plancha de fibras de yeso o el panel-pared de yeso puede eliminarse mediante el empleo de las sales (P) sólidas. 40-60% en peso de disoluciones de siliconato usuales en el comercio se componen, condicionado por la producción, de agua, lo cual no es el caso en las sales (P) sólidas. Éstas se componen preferiblemente (es decir, en el caso de que  $Y \neq F, Cl, Br$ ) por completo de sustancia activa y no contienen agua. A pesar de ello, a diferencia de los polvos de hidrofobización orgánicos habituales, no tienden a explosiones de polvo, lo cual representa otra ventaja esencial para la manipulación segura, p. ej., en el caso de la preparación al aire de la mezcla seca. Con el fin de continuar amortiguando el aumento del valor del pH después de la adición del polvo de metilsiliconato de metal alcalino en el caso de aplicaciones sensibles al valor del pH así como en la producción de la plancha de cartón de yeso, existe la posibilidad de añadir a las sales (P) sólidas aditivos en forma sólida reductores o tamponadores del valor del pH, que sólo en el caso de la adición de

agua se vuelven activos en la aplicación. Esta estrategia no es imaginable en el caso de disoluciones líquidas de metilsiliconato de metal alcalino, dado que en disolución acuosa se produciría espontáneamente, antes de la aplicación, una reacción de neutralización y el metilsiliconato de metal alcalino se desestabilizaría y desactivaría. Aditivos de carácter ácido de este tipo pueden ser todas las sustancias aislables en forma sólida o encapsuladas en sustancias de revestimiento hidrolizables o bien solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico), gelatinas o polisacáridos (p. ej., ciclodextrinas) y que reaccionan en condiciones ácidas en presencia de agua o tamponadoras tales como, p. ej., hidrógeno-sulfatos, ésteres del ácido sulfúrico, fosfatos, hidrógeno-fosfatos, dihidrógeno-fosfatos, ésteres del ácido fosfórico y del ácido fosforoso, sales de hierro tales como cloruro de hierro, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio o nitrato de aluminio, arcillas de carácter ácido, zeolitas, geles de sílice, intercambiadores de iones, ácidos carboxílicos de cadena larga de uno o varios protones, así como sus ésteres alquílicos o silílicos, o sus anhídridos, sales de amonio o sales de fosfonio, compuestos orgánicos de reacción ácida tales como vitamina C (ácido ascórbico), fenoles, ácido algínico o ácido sulfónico y sus ésteres, ácidos amidosulfónicos, taurina, ácidos aminocarboxílicos tales como glicina, ácido glutámico o cisteína, ácidos fosfónicos y sus ésteres, ácidos aminofosfónicos, ácidos sulfínicos y sus ésteres, ácidos poliacrílicos y polimetacrílicos, lactonas o sultonas.

Las sales (P) pueden emplearse también en combinación con otros aditivos de hidrofobización habituales. Por ejemplo, refuerzan el efecto hidrofobizante de aceites de silicona sobre una base de polimetilhidrogenosiloxano (p. ej., SILRES® BS 94 de Wacker Chemie AG) en yesos para trenes de cintas transportadoras.

Asimismo, se pueden dotar a polvos de yeso de estucar de modo hidrófugo con las sales (P) con el fin de hacer resistentes frente a cualquier influencia del agua a estatuas, figuras, ornamentos, piezas constructivas especiales, amoldamientos y otros acabados especiales basados en yeso en el sector doméstico u otros sectores.

Las sales (P) son asimismo adecuadas para la hidrofobización de materiales de construcción a base de otros aglutinantes de fraguado hidráulico tales como cementos (cemento Portland, de aluminato, siderúrgico, de magnesia, de fosfato, cemento con aditivos puzolánicos tales como p. ej., cenizas volantes, trass, polvo de ladrillo, metacaolín, diatomitas o geopolímeros), vidrio soluble o cal. Con ello, las sales de acuerdo con la invención pueden encontrar aplicación, entre otros, en morteros para muros y de pegado, enlucidos base y decorativos, pegamentos para baldosas, morteros para juntas, morteros de pegado y de armadura para sistemas WDVS, pinturas en polvo, lodos de estanqueidad cementarios, masas de emplastecer, masas de igualación del suelo autonivelantes y solados, así como morteros de parcheo y reparación. Además, pueden añadirse a mezclas para la producción de piezas constructivas acabadas de hormigón y artículos de hormigón tales como elementos de fachada, separadores de carriles de circulación, elementos de cercado, placas de suelo, piedras artificiales unidas por cemento, bordillos de piedra, placas de mesa, planchas de fibras de cemento, rapias y tejas de hormigón, cubetas de hormigón o figuras, con el fin de dotar a éstos de forma hidrófuga y, con ello, hacerles resistentes frente a la penetración de sustancias nocivas o ciclos de congelación/descongelación.

Para la impregnación hidrófuga de materiales de construcción de neutros a ligeramente alcalinos, en particular productos de arcilla cocida o piedra natural, se emplean actualmente disoluciones diluidas de alquilsiliconatos de metales alcalinos. En este caso, se prepara una disolución acuosa fuertemente diluida a partir de un concentrado con contenido en agua (p. ej., SILRES® BS 16 de Wacker Chemie AG), y se diluye con agua en una instalación de producción para la aplicación en el lugar de la instalación o de un formulador para el tratamiento de fachadas, preparación de imprimaciones o la aplicación de "hágalo usted mismo". Las sales solubles entre las sales (P) ofrecen en este caso la ventaja de que en lugar del concentrado con contenido en agua, se puede suministrar al elaborador un polvo al 100 por ciento que luego puede ser ajustado, asimismo mediante disolución en agua, al grado de dilución deseado de la disolución. De esta forma, pueden reducirse claramente los costes de transporte y de almacenamiento.

Esta ventaja resulta asimismo para la aplicación de alquilsiliconatos de metales alcalinos para la inyección de perforación para la desecación de mampostería, en la que mediante la inyección de agentes hidrofobizantes con y sin presión en la mampostería existente se alcanzan barreras horizontales frente a la humedad ascendente. Alquilsiliconatos de metales alcalinos se utilizan asimismo como aditivos en pinturas de resina de silicona. Actúan de forma hidrofobizante, aumentan la resistencia a la cizalla y pueden emplearse al mismo tiempo para el ajuste del valor del pH. También en este caso pasan a emplearse diluciones acuosas de los alquilsiliconatos de metales alcalinos, que asimismo se pueden preparar a partir de sales (P) solubles en agua y muy concentradas. También en este caso pueden reducirse claramente los costes de transporte y almacenamiento al renunciar al agua en el concentrado. Asimismo pueden añadirse a la formulación de la pintura, como sólido, los alquilsiliconatos de metales alcalinos.

Adicionalmente a las aplicaciones ya descritas, las sales (P) pueden utilizarse, p. ej., para propiedades hidrofobizantes en las siguientes aplicaciones: hidrofobización de resinas de urea-formaldehído, imprimaciones a base de acrilatos de estireno, producción de pinturas acrílicas, líquidos para generar una capa de aislamiento a base de silicato/siliconato condensado para semiconductores, hidrofobización de partículas (p. ej., peróxidos, percarbonatos, pigmentos de color, silicatos y silicatos estratificados, mezclas de fertilizantes), estabilización de celulosas o almidones frente a la humedad, en combinación con fosfatos para mejorar la resistencia a la humedad, a los hongos y al fuego de madera impregnada con las mismas, adición de líquidos de lavado de perforaciones (p. ej.,

junto al grafito) para reducir la pérdida de líquido de perforación en perforaciones en arena lixiviada (el revestimiento hidrófobo de partículas mejora la limpieza de perforaciones impidiendo adherencias del líquido de lavado en las partículas), hidrofobización de espumas resistentes al fuego, planchas o polvos para la extinción de incendios, revestimientos anti-grafiti, aditivos para morteros y cementos inyectables, absorbedores para ácidos y/o medios biológicos u orgánicos acuosos, en combinación con silicatos de metales alcalinos para la consolidación e hidrofobización del suelo tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 992 565, aditivo de hidrofobización para residuos de vertederos para impedir erosiones/extractos nocivos para el medio ambiente, cargas para elastómeros neutralizantes de ácidos y eventualmente reforzantes, aditivos en combinación con compuestos de SiH o polvos de aluminio para espumas basadas en yeso o cemento (p. ej., hormigón gaseado), mezcla instantánea para la dotación hidrófoba/antimicrobiana de materiales textiles, semillas vegetales, materiales de celulosa, madera, piedras en combinación con biocidas, aditivo para reforzar e hidrofobizar el asfalto, catalizadores a base de metalasiloxanos mediante reacción con sales de metales tales como, p. ej., cloruros de aluminio, titanio, zinc, wolframio, lantano, plomo, cadmio, antimonio, cobre, níquel, rodio, plata, zirconio, rubidio, manganeso, cromo, cobalto, vanadio, molibdeno, hierro, estaño, platino, paladio, bases que se vuelven eficaces sólo al contacto con el agua y al mismo tiempo neutralizan e hidrofobizan, aditivos a polvos de lavado o productos para el lavado de la vajilla, aditivo para pigmentos de color, aditivo a revestimientos frente a depósitos de incrustaciones, hidrofobización en seco de todos los sólidos posibles (tales como fertilizantes, cebos, herbicidas, plaguicidas, pigmentos, sales higroscópicas, fibras de vidrio, lana mineral, esferas de vidrio, piedras naturales, arena, greda, cal muerta o viva, papel, fibras véase arriba, biocidas, polvo de hormigón, perlita, arcilla expandida, vidrio soplado, polvo metálico, harina de madera, nódulos de madera, picado de madera, polvo cerámico, polvo de terracota, arcilla, cargas inorgánicas), coadyuvantes del flujo, catalizador heterogéneo alcalino para el aumento de la reactividad de compuestos de organosilicio, p. ej., en reacciones de equilibrado, aditivo para el decapado para separar capas antiguas, aditivo para planchas y fibras de madera (p. ej., planchas MDF).

En el caso de todas las aplicaciones antes mencionadas, las sales (P) pueden añadirse también a una mezcla ya con contenido en agua del sustrato a hidrofobizar en forma sólida o eventualmente disuelta. Este modo de proceder se ofrece, por ejemplo, cuando un material de construcción ha de ser mezclado sólo en el lugar de la obra con la sal (P). La magnitud del efecto deseado se puede ajustar entonces de manera sencilla a través de la cantidad (P) añadida.

Todos los símbolos precedentes de las fórmulas que anteceden presentan sus significados en cada caso independientemente uno de otro. En todas las fórmulas, el átomo de silicio es tetravalente.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, en el caso de que no se indique de otro modo, todos los datos cuantitativos y porcentuales se refieren al peso, y todas las reacciones se llevan a cabo a una presión de 0,10 MPa (abs.).

Ejemplo de preparación 1: Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / isobutiltrimetoxisilano / KOH (0,5:0, 5:1)

En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 28 g (0,157 mol) de isobutiltrimetoxisilano (= 2-metil-1-propil-trimetoxisilano, adquirible en el comercio de abcr GmbH & Co.KG), 21,8 g (0,157 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 66 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 – 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil) a 40°C en un baño de aceite. El separador de agua se carga hasta el borde con Isopar E. Bajo agitación a 350 rpm se aporta dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, una disolución de 20,7 g (0,314 mol) de hidróxido de potasio (al 85%, adquirible en el comercio de AppliChem) en 16,7 g de agua desmineralizada. Con ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 48°C. Mediante un calentamiento posterior, se lleva hasta la temperatura de ebullición. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 34,3 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 87,4% de metanol, 8,6% de agua y 3% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación se separa un sólido blanco pastoso en la mezcla de reacción. Los componentes volátiles se separan por destilación a 70°C/4 hPa. Como residuo queda un polvo blanco de grano grueso, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 97,5% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

Ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención (mezcla a base de siliconato de metilo y siliconato de isobutilo)

V1a) Siliconato a base de isobutiltrimetoxisilano / KOH (1:1)

En un matraz redondo de 5 bocas de 1000 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 117 g (0,636 mol) de isobutiltrimetoxisilano (= 2-metil-1-propil-trimetoxisilano, adquirible en el comercio de abcr GmbH & Co.KG) y 155,6 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 – 143°C, adquirible en el comercio de

ExxonMobil) a 40°C en un baño de aceite. El separador de agua se carga hasta el borde con Isopar E. Bajo agitación a 350 rpm se aporta dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, una disolución de 42 g (0,636 mol) de hidróxido de potasio (al 85%, adquirible en el comercio de AppliChem) en 32,1 g de agua desmineralizada. Con ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 48°C. Mediante un calentamiento posterior, se lleva hasta la temperatura de ebullición. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 73,5 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 87,1% de metanol, 8% de agua y 3,6% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación se separa un sólido blanco pastoso en la mezcla de reacción. Los componentes volátiles se separan por destilación a 70°C/4 hPa. Como residuo quedan 94 g de un polvo blanco de grano fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

#### V1b) Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / KOH (1:1)

En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 60 g (0,44 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y se aportan dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, 100 g de una lejía de potasa al 25% (0,44 mol de KOH) a 68°C. Después de separar por destilación el metanol que se libera, se obtiene una disolución incolora transparente. Se añaden 77,2 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 – 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil) y se calienta a reflujo. El destilado se separa en el separador de agua como fase inferior, al mismo tiempo se forma en el matraz de reacción una suspensión finamente dividida. Tan pronto como ya no se separa más agua, el residuo se concentra por evaporación hasta sequedad a 100°C/4 hPa. Se aíslan 46,3 g de un polvo blanco de grano fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,8% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

#### V1c) Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / KOH (1:0,85)

En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 75 g (0,55 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG), 21,8 g (0,157 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 65 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). El separador de agua se carga hasta el borde con Isopar E. Bajo agitación a 350 rpm se aporta dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, una disolución de 30,9 g (0,47 mol) de hidróxido de potasio (al 85%, adquirible en el comercio de AppliChem) en 19,8 g de agua desmineralizada. Con ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 69°C. Mediante un calentamiento posterior, se lleva hasta la temperatura de ebullición y se reduce el número de revoluciones del agitador a 50 rpm. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 121°C se acumulan 64,9 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 83,3% de metanol, 14,6% de agua y 1,7% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi en el metiltrimetoxisilano es según ello cuantitativa. Durante la destilación se separa un sólido blanco pastoso en la mezcla de reacción, el cual se descompone en partículas finas y forma una suspensión. La suspensión se filtra en un embudo Büchner de presión a través de una placa de filtro KD3 de Beco y se hace pasar nitrógeno hasta constancia de peso. Se obtienen 61,1 g de un polvo blanco fino, capaz de fluir, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 100% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

#### Ejemplo de preparación 2: Siliconato a base metiltrimetoxisilano / isohexiltriethoxisilano / KOH (0,5:0, 5:1)

En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 45 g (0,18 mol) de isohexiltriethoxisilano (= 4-metil-1-pentiltriethoxisilano, producto de laboratorio, preparado mediante reacción de isohexiltriclorosilano con etanol, isohexiltriclorosilano es accesible a través de reacción de hidrosililación a partir de 4-metil-1-penteno y triclorosilano), 25 g (0,18 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 94,3 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). Bajo agitación a 300 rpm se aportan dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, 43 g de una lejía de potasa al 47% (0,36 mol de KOH), con ello se calienta hasta la temperatura de ebullición. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 57,2 g de un destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 43,3% de etanol, 31,8% de metanol, 23,1% de agua y 1,8% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales etoxi y metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación, la mezcla de reacción se transforma en una suspensión. Los componentes volátiles se separan por destilación a 95°C/4 hPa. Como residuo queda un polvo blanco de grano fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 97,1% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

#### Ejemplo comparativo V2 no de acuerdo con la invención - Siliconato a base de isohexiltrimetoxisilano / KOH (1:1)

5 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 27 g (0,13 mol) de isohexiltrimetoxisilano (= 4-metil-1-pentiltrimetoxisilano, producto de laboratorio, preparado mediante reacción de isohexiltriclorosilano con metanol, isohexiltriclorosilano es accesible a través de reacción de hidrosililación a partir de 4-metil-1-penteno y triclorosilano) y 25 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). Bajo agitación a 300 rpm se aportan dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, 14,7 g de una lejía de potasa al 50% (0,13 mol de KOH) y se calienta a reflujo. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 16 g de un destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 77,1% de metanol, 22,1% de agua y 0,7% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación, la mezcla de reacción se transforma en una suspensión. Los componentes volátiles se separan por destilación a 70°C/4 hPa. Como residuo queda un polvo blanco farináceo, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,4% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

15 Ejemplo de preparación 3: Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / isoociltrimetoxisilano / KOH (0,75:0,25:0,85)

20 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 20 g (0,085 mol) de isoociltrimetoxisilano (= 2,4,4-trimetil-1-pentiltrimetoxisilano, adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG como SILBES® BS 1316), 35 g (0,25 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 41 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). Bajo agitación a 300 rpm se aportan dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, 32,1 g de una lejía de potasa al 50% (0,286 mol de KOH). A continuación, con el separador de agua llenado hasta el borde con Isopar E se calienta a reflujo. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 41,4 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 80,4% de metanol y 18,4% de agua. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación, la mezcla de reacción se transforma en una suspensión. Los componentes volátiles se separan por destilación a 100°C/4 hPa. Como residuo quedan 46,3 g de un polvo blanco de grano grueso, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,9% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

30 Ejemplo comparativo V3 no de acuerdo con la invención (mezcla a base de metilsiliconato e isoocilsiliconato)

V3a) Siliconato a base de isoociltrimetoxisilano / KOH (1:0,85)

35 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 60 g (0,25 mol) de isoociltrimetoxisilano (= 2,4,4-trimetil-1-pentiltrimetoxisilano, adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG como SILBES® BS 1316) y 55,7 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). Bajo agitación se aportan dosificadamente, en el espacio de 6 minutos, 27,8 g de una lejía de potasa al 43% (0,21 mol de KOH). A continuación, con el separador de agua llenado hasta el borde con Isopar E se calienta a reflujo. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. Hasta una temperatura de ebullición de 119°C se acumulan 33,5 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 64,6% de metanol y 34,7% de agua. Con ello se han hidrolizado 90% de los radicales metoxi. Durante la destilación, la mezcla de reacción se transforma en una suspensión. Los componentes volátiles se separan por destilación a 100°C/4 hPa. Como residuo quedan 53,3 g de un polvo blanco de grano fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,8% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

45 V3b) Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / KOH (1:0,85)

50 En un reactor de laboratorio de 4 bocas de 1000 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 350 g (2,525 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) disueltos en 222,8 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). En el espacio de 12 minutos se aportan dosificadamente 233,6 g de una lejía de potasa al 50% (0,214 mol de KOH) a 40°C y con ello la mezcla de reacción se calienta a reflujo (70°C). Mediante calentamiento posterior se mantiene a la temperatura de reflujo. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua y es retirado continuamente y reemplazado por Isopar E, y al mismo tiempo se forma una suspensión finamente dividida en el matraz de reacción. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 294,1 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 82,4% de metanol, 15,7% de agua y 1,7% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. La suspensión se filtra en un embudo Büchner de presión a través de una cara de una placa de filtro K250 y se hace pasar nitrógeno hasta constancia de peso. Se obtienen 278,5 g de un polvo blanco fino, capaz de fluir, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,8%

(determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

Ejemplo de preparación 4: Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / isobutiltrimetoxisilano / KOH (0,3:0,7:1)

5 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 77,4 g (0,42 mol) de isobutiltrimetoxisilano (= 2-metil-1-propil-trimetoxisilano, adquirible en el comercio de abcr GmbH & Co.KG), 25 g (0,18 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 78,3 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil) a 40°C. El separador de agua se llena hasta el borde con Isopar E. Bajo agitación a 300 rpm se aportan dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, 67,5 g de una lejía de potasa al 50% (0,6 mol de KOH). Con ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 63°C. Mediante calentamiento posterior se lleva hasta la temperatura de ebullición. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. De vez en cuando se retira y en cada caso se reemplaza por Isopar E. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 74 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 75,5% de metanol, 23,6% de agua y 0,6% de Isopar E. Con ello se ha hidrolizado 97% de los radicales metoxi. Durante la destilación, se forma una suspensión en la mezcla de reacción. Los componentes volátiles se separan por destilación a 70°C/4 hPa. Como residuo quedan 96,5 g de un polvo blanco de grano grueso, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,4% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

Ejemplo de preparación 5: Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / isobutiltrimetoxisilano / KOH (0,75:0,25:0,85)

20 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 15,2 g (0,082 mol) de isobutiltrimetoxisilano (= 2-metil-1-propil-trimetoxisilano, adquirible en el comercio de abcr GmbH & Co.KG), 34,4 g (0,247 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 65,9 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil) a 40°C en un baño de hielo. El separador de agua se carga hasta el borde con Isopar E. Bajo agitación a 250 rpm se aporta dosificadamente, en el espacio de 10 minutos, una disolución de 18,5 g (0,28 mol) de hidróxido de potasio (al 85%, adquirible en el comercio de AppliChem) en 11,9 g de agua desmineralizada. Con ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 46°C. Mediante un calentamiento posterior, se lleva hasta la temperatura de ebullición. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. De vez en cuando se retira y en cada caso se reemplaza por Isopar E. Hasta una temperatura de ebullición de 118°C se acumulan 37,1 g de destilado incoloro transparente que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene 85,6% de metanol, 10,8% de agua y 2,8% de Isopar E. La hidrólisis de los radicales metoxi es según ello cuantitativa. Durante la destilación se forma una suspensión en la mezcla de reacción. La suspensión se filtra en un embudo Büchner de presión a través de una placa de filtro KD3 de Beco y la torta de filtración se seca a continuación a 110°C/4 hPa. Se obtienen 37,8 g de un polvo blanco fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 99,8% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

Ejemplo de preparación 6: Siliconato a base de metiltrimetoxisilano / isooctiltrimetoxisilano / KOH (0,8:0,2:0,85)

40 En un matraz redondo de 5 bocas de 500 ml, inertizado con nitrógeno, con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y separador de agua con refrigerador de reflujo se disponen 25 g de metanol y se calienta a reflujo. A continuación, se aporta dosificadamente, en el espacio de 30 minutos, una mezcla a base de 30 g (0,125 mol) de isooctiltrimetoxisilano (= 2,4,4-trimetil-1-pentiltrimetoxisilano, adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG como SILBES® BS 1316) y 69,5 g (0,5 mol) de metiltrimetoxisilano (adquirible en el comercio de Wacker Chemie AG) y 72,7 g de una lejía de potasa al 40% (0,53 mol de KOH). Después se calienta durante media hora a reflujo y la cantidad dispuesta de metanol (= 25 g) se separa por destilación. La mezcla de reacción transparente e incolora se transfiere a un embudo de goteo y se añade gota a gota a 81 g de Isopar E (mezcla isoparafínica de hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 113 - 143°C, adquirible en el comercio de ExxonMobil). La disolución de hidrólisis se dosifica en este caso de manera que la temperatura no descienda por debajo de 100°C (aprox. 88 g/h). La evaporación brusca de los componentes volátiles de la disolución, metanol y agua, conduce a la formación momentánea de una suspensión blanca, bien agitable, de sal siliconato en Isopar E. El destilado se separa como fase inferior en el separador de agua. La suspensión se concentra luego a sequedad en el baño de aceite a 100°C. Como residuo quedan 81,7 g de un polvo blanco de grano fino, cuyo contenido en sólidos se encuentra en 92% (determinado con la balanza de contenido en sólidos HR73 Halogen Moisture Analyzer de Mettler Toledo a 160°C).

Ejemplos de aplicación con morteros en seco basados en cemento

55 Ejemplos de aplicación: Hidrofobización de un mortero seco con polvos de siliconato de metales alcalinos de acuerdo con la invención y comparación con mezclas de siliconato de metales alcalinos no de acuerdo con la invención

## ES 2 551 912 T3

Se utilizó un enlucido de una capa de la siguiente composición:

5	15,15% 3,03% 20,20% 12,48% 0,05% 0,10% 27,27% 20,20%	de cemento blanco CEMI 42,5 R-DW de hidrato de cal noble Walhalla de calcilita de 0,1-0,5 mm (CaCO <sub>3</sub> ) de calcilita 100 K (ahora KA 40) de tilosa MH 15002 P. 6 de Amylotex Plus de blanco Ulmer de calcilita 0,5 – 1,0 mm
---	---	--

10 Con el fin de obtener resultados estadísticamente significativos se producen siempre al menos 2 probetas con una dosificación idéntica de agente hidrofobizante.

Modo de proceder:

15 Mezclar las cantidades predeterminadas de mortero seco con la cantidad del agente hidrofobizante en polvo a ensayar con ayuda del agitador de laboratorio IKA (tiempo de mezclado: al menos 20 s a aprox. 200 rpm). Bajo agitación se añade 25% en peso de agua potable a la cantidad de enlucido, y se continúa agitando hasta que la masa sea cremosa y susceptible de ser aplicada (tiempo de agitación: al menos 60 s, aprox. 1000 – 1300 rpm).

La mezcla se vertió en anillos de PVC redondos (diámetro: 8 cm, altura: 2 cm) que se encuentran sobre una placa fijada con papel de filtro. Eventuales burbujas de aire resultantes se eliminan con una espátula de madera. Con el fin de obtener una superficie uniforme, se alisa con una espátula con ligeros movimientos de vaivén.

20 Las probetas se secan durante 24 horas a la temperatura ambiente, luego se retiran de los anillos y, a continuación, se almacenan durante 7 días en un clima normalizado (23°C / 50% de humedad del aire). Antes del almacenamiento en agua, se determina el peso en seco de las probetas. Para la determinación de la absorción del agua en base a la norma DIN 18180, las muestras se disponen en agua potable de modo que quedan cubiertas por 5 cm de agua. Las muestras deben estar dispuestas de modo que también el agua pueda acceder a la cara inferior. Al cabo de 1 h, 2 h, 25 3 h, 6 h y 24 h se retiran las muestras, se liberan de agua adherida superficialmente, se pesan y, a continuación, se devuelven al agua. Después de 24 h finaliza el almacenamiento en agua. El cálculo de la absorción relativa del agua tiene lugar mediante la siguiente ecuación:

$$WA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100\%$$

30  $m_1$ : peso de la probeta antes del almacenamiento en agua  
 $m_2$ : peso de la probeta después del almacenamiento en agua

### Resultados

En las Tablas se confrontan en cada caso los resultados del almacenamiento en agua durante 24 h de las probetas con los siliconatos mixtos de acuerdo con la invención con las de cantidades equimolares de los siliconatos puros.

35 Tabla 1

Nº	Polvo de siliconato A	Aditivo en % en peso	Polvo de siliconato B	Aditivo en % en peso	Absorción de agua después de 24 h en % en peso
A0*	-	-	-	-	13,60
A1	(1) isobutilo:metilo:K = 0,5:0,5:1	0,2	-	-	2,34
A2*	(V1a) isobutilo:K = 1:1	0,2	-	-	2,56
A3*	(V1a) isobutilo:K = 1:1	0,11	(V1b) metilo:K=1:1	0,09	7,86
A4	(4) isobutilo:metilo:K = 0,7:0,3:1	0,2	-	-	1,99
A5*	(V1b) metilo:K=1:1	0,2	-	-	16,20

\* no de acuerdo con la invención

40 Esta serie de ensayos demuestra que el metil-/isobutil-siliconato mixto de acuerdo con la invención en A1 es superior tanto al isobutilsiliconato puro (A2) como también a la correspondiente mezcla a base de isobutil- y metil-siliconato (A3) como también al metilsiliconato puro (A5) en cuanto al efecto de hidrofobización. Además, al comparar A1, A2 y A4 se puede reconocer que existe una relación óptima de metilo/isobutilo.

Tabla 2

Nº	Polvo de siliconato A	Aditivo en % en peso	Polvo de siliconato B	Aditivo en % en peso	Absorción de agua después de 24 h en % en peso
B0*	-	-	-	-	13,60
B1	(2) isohexilo:metilo:K = 0,5:0,5:1	0,2	-	-	3,35
B2*	(V2) isohexilo:K = 1:1	0,2	-	-	4,98
B3*	(V2) isohexilo:K =1:1	0,12	(V1b) metilo:K=1:1	0,08	10,22

\* no de acuerdo con la invención

- 5 Esta serie de ensayos muestra asimismo que el metil-/isohexil-siliconato mixto de acuerdo con la invención en B1 es superior en cuanto al efecto de hidrofobización tanto al isohexilsiliconato puro (B2) como la correspondiente mezcla a base de isohexil- y metil-siliconato (B3).

Tabla 3

Nº	Polvo de siliconato A	Aditivo en % en peso	Polvo de siliconato B	Aditivo en % en peso	Absorción de agua después de 24 h en % en peso
C0*	-	-	-	-	13,60
C1	(3) isooctilo:metilo:K = 0,25:0,75:0,85	0,2	-	-	3,83
C2*	(V3a) isooctilo:K = 1:0,85	0,07	(V3b) metilo:K=1:0,85	0,13	15,00
C3	(3) isooctilo:metilo:K =0,25:0,75:0,85:	0,3	-	-	2,61
C4*	(V3a) isooctilo:K=1:0,85	0,11	(V3b) metilo:K=1:0,85	0,19	15,00

\* no de acuerdo con la invención

- 10 Esta serie de ensayos demuestra asimismo que el metil-/isooctil-siliconato mixto de acuerdo con la invención en C1 y C3 es superior en el efecto de hidrofobización a la correspondiente mezcla a base de isooctil- y metil-siliconato (C2 y C4).

Ejemplos de aplicación con revoques de yeso

- 15 En los ejemplos de aplicación G1-G4 se mezclan de manera eficaz en forma seca revoques de yeso usuales en el comercio en forma de polvo (yeso de enlucido acabado ligero Goldband y yeso de enlucido para máquinas MP 75 de la razón social Knauf Gips KG, Iphofen/Alemania) con cantidades variables de polvo de organosiliconato de potasio en forma sólida. A continuación, esta mezcla seca se añade al agua de amasado en porciones, con agitación, conforme a la receta indicada en el envase del yeso y, en base a norma DIN EN 196-1, se mezcla agitando con un agitador de paletas eléctricamente accionado a un número de revoluciones moderado para formar una suspensión homogénea (yeso de enlucido acabado ligero Goldband: 300 g de polvo de yeso y 200 g de agua, yeso de enlucido para máquinas MP 75: 300 g de polvo de yeso y 180 g de agua, en cada caso conforme a los datos del envase). A continuación, la suspensión obtenida se vierte en anillos de PVC (diámetro: 80 mm, altura 20 mm), y el yeso se endurece a 23°C y una humedad relativa del aire del 50% a lo largo de 24 horas. Después del desecado de las probetas de yeso de los anillos se seca en un armario de secado por aire circulante a 40°C hasta la constancia de peso de las probetas. Para la determinación de la absorción de agua basándose en la norma 25 DIN EN 520, las probetas se almacenan bajo el agua durante 120 min después de determinar el peso seco, colocando las muestras horizontalmente sobre rejillas metálicas y el sobrenadante de agua por encima del punto más alto de las probetas asciende a 5 mm. Al cabo de 120 min, las probetas se retiran del agua, se dejan que goteen sobre una esponja saturada con agua, y a partir del peso húmedo así como del peso seco se calcula la absorción porcentual de agua conforme a la fórmula

- 30 Absorción porcentual de agua =  $\{[masa (húmeda) - masa (seca)] / masa (seca)\} \cdot 100 \%$

Ejemplo de aplicación G1: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de organosiliconato de potasio con una relación molar de radical isobutilo a metilo de 0,25:0,75, así como una relación molar de metal alcalino a silicio de 0,85 (producto del Ejemplo de preparación 5).

La Tabla 4 demuestra, que un polvo de organosiliconato de potasio con una proporción comparativamente pequeña

de grupos iso-butilo y una relación molar de metal alcalino a silicio de 0,85 hidrofobiza de manera muy eficaz a revoques de yeso. Un 5% de absorción de agua se rebasa claramente por debajo en los dos revoques con todas las dosificaciones.

5 Ejemplo de aplicación G2: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de organosiliconato de potasio con una relación molar de radical iso-butilo a metilo de 0,70:0,30, así como una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 (producto del Ejemplo de preparación 4).

10 Si se aumenta la proporción de grupos butilo en comparación con el Ejemplo de aplicación 1, este aumento no repercute sobre las absorciones de agua medidas, los valores en la Tabla 4 se encuentran próximos a los valores del Ejemplo de aplicación G1. Una absorción de agua del 5% se rebasa claramente por debajo en los dos con todas las dosificaciones

Ejemplo de aplicación G3: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de iso-butilsiliconato de potasio con una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 (producto del Ejemplo de preparación V1a)).

15 Si en comparación con el Ejemplo de aplicación G2 se utiliza un polvo de organosiliconato de potasio sustituido con iso-butilo puro, entonces aumentan claramente las absorciones de agua medidas, incluso en el caso de una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 en los dos revoques.

Ejemplo de aplicación G4: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de organosiliconato de potasio con una relación molar de radical iso-hexilo a metilo de 0,50:0,50, así como una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 (producto del Ejemplo de preparación 2).

20 La Tabla 4 demuestra, que un polvo de organosiliconato de potasio con una proporción de 50% de grupos iso-hexilo y una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 hidrofobiza de manera eficaz a revoques de yeso.

Ejemplo de aplicación G5: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de iso-hexilsiliconato de potasio con una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 (producto del Ejemplo de preparación V2).

25 Si en comparación con el Ejemplo de aplicación G4 se utiliza un polvo de organosiliconato de potasio sustituido con iso-hexilo puro, entonces aumentan claramente las absorciones de agua medidas en el intervalo del valor comparativo no tratado, incluso en el caso de una relación molar de metal alcalino a silicio de 1,00 en los dos revoques. En ambos revoques no se alcanza un 5% de absorción de agua con todas las dosificaciones.

Ejemplo de aplicación G6: Hidrofobización de dos revoques de yeso con un polvo de metilsiliconato de potasio con una relación molar de metal alcalino a silicio de 0,85 (producto del Ejemplo de preparación V1c).

30 La Tabla 4 demuestra que un polvo de metilsiliconato de potasio puro, a diferencia del sistema mixto correspondiente (a base de isobutilo y metilo, véase el Ejemplo de aplicación G1) hidrofobiza de modo menos eficaz a revoques de yeso.

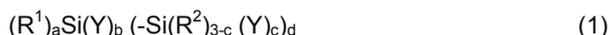
Tabla 4 Absorción de agua de probetas de yeso en base a la norma DIN EN 520

		Ejemplo de aplicación											
Dosisificación (% en peso respecto a sustancia seca de yeso)	0	G1 Knauf MP 75	G1 Knauf Gold-band	G2 Knauf MP 75	G2 Knauf Gold-band	G3* Knauf MP 75	G3* Knauf Gold-band	G4 Knauf MP 75	G4 Knauf Gold-band	G5* Knauf MP 75	G5* Knauf Gold-band	G6* Knauf MP 75	G6* Knauf Gold-band
	0,2	39,9	36,3	39,9	36,3	39,9	36,3	39,9	36,3	39,9	36,3	39,9	36,3
	0,4	1,46	1,05	1,27	0,99	2,54	1,38	4,93	12,01	41,78	43,44	10,2	31,5
	0,6	0,94	1,01	1,16	1,51	2,68	3,21	2,70	2,38	40,21	38,38	3,4	2,3
		0,84	1,14	2,68	1,78	3,52	3,22	2,49	2,18	38,89	37,94	2,0	1,2

\* no de acuerdo con la invención

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Sales (P) sólidas de organosilanoles, de sus productos de hidrólisis/condensación o de organosilanoles junto con sus productos de hidrólisis/condensación con cationes de metales alcalinos, en los que la relación molar de catión a silicio es de 0,5 a 3 y de las que al menos 1% en moles y a lo sumo 99% en moles de los radicales orgánicos presentes se eligen de radicales metilo y etilo y los restantes radicales orgánicos contienen al menos 4 átomos de C, que se pueden preparar según un procedimiento en el que, en una primera etapa, organosilanoles de la fórmula general 1



- 10 o sus productos de hidrólisis/condensación, o los organosilanos de la fórmula general 1 junto con sus productos de hidrólisis/condensación, en donde

- 15 **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>** significan un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de carbono monovalente unido a Si-C, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno, grupos amino, grupos tiol, grupos alquilo C<sub>1-6</sub> o alcoxi C<sub>1-6</sub>, en el que una o varias unidades -CH<sub>2</sub> no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -O-, -S- o -NR<sup>3-</sup>, y en el que una o varias unidades =CH no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -N=,
- 15 **R<sup>3</sup>** significa hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 8 átomos de carbono monovalente, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno o grupos NH<sub>2</sub>,
- Y** significa hidrógeno, F, Cl, Br u OR<sup>4</sup>,
- 20 **R<sup>4</sup>** significa un radical hidrocarbonado con 1 a 10 átomos de carbono monovalente, no sustituido o sustituido con átomos de halógeno o grupos sililo, en el que una o varias unidades CH<sub>2</sub> no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -O-, -S- o -NR<sup>3-</sup>, y en el que una o varias unidades =CH no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -N=,
- a** significa los valores 1, 2 ó 3 y
- 25 **b, c, d,** significan los valores 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que b+c ≥ 1 y a+b+d = 4, se hidrolizan en presencia de agua y sal básica de cationes de metales alcalinos, estando dimensionada la cantidad de sal básica de modo que a un mol de silicio corresponden 0,5 moles a 3 moles de cationes, y en el caso de que los organosilanos de la fórmula general 1 presenten radicales elegidos de F, Cl, Br, por cada mol de F, Cl y Br está presente otro mol de sal de carácter básico y al menos
- 30 1% y a lo sumo 99% de los radicales **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** se eligen de los radicales metilo y etilo, y los restantes radicales **R<sup>1</sup>** y **R<sup>2</sup>** contienen al menos 4 átomos de C, en una segunda etapa, el compuesto HY liberado se separa en forma de gas, en una tercera etapa se separa agua presente en la mezcla y en una cuarta etapa, se aísla la sal (P) en forma de un sólido.

- 35 2. Sales (P) sólidas según la reivindicación 1, en las que 10% a 90% de todos los radicales orgánicos se eligen de radicales metilo y etilo.

3. Sales (P) sólidas según la reivindicación 1 ó 2, en las que los radicales orgánicos son radicales hidrocarbonados con 1 a 8 átomos de carbono.

4. Uso de las sales (P) sólidas según las reivindicaciones 1, 2 y 3, como agente hidrofobizante.

- 40 5. Uso según la reivindicación 4, para la hidrofobización de sustratos minerales, materiales de construcción y fibras.

6. Materiales de construcción en forma de polvo, que contienen las sales (P) sólidas según las reivindicaciones 1, 2 y 3.