

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 381**

51 Int. Cl.:

C08G 77/388 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2010 PCT/EP2010/053622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10121872**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10710572 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2421910**

54 Título: **Sistemas de silano acuosos basados en tri(alcoxisililalquil)aminas y su empleo**

30 Prioridad:

20.04.2009 DE 102009017822

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

14.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALBERT, PHILIPP y
JUST, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 589 381 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

Sistemas de silano acuosos basados en tri(alcoxisililalquil)aminas y su empleo

5 La invención se refiere a una composición acuosa basada en compuestos de silicio tris-sililados aminofuncionales, que están sensiblemente exentos de disolventes orgánicos y no liberan esencialmente alcohol, tampoco en el caso de reticulación, así como a procedimientos para su obtención, como también su empleo, a modo de ejemplo para la hidrofobización de superficies metálicas, vítreas o minerales, como hormigón y ladrillos, como agente adhesivo, como imprimador, así como también, entre otras cosas, para la solidificación de rocas.

10 Encuentran un interés creciente sistemas de silano acuosos que contienen menos, o bien no contienen disolvente orgánico, y por lo tanto son ecológicos. No obstante, frecuentemente estos sistemas acuosos no son estables durante un intervalo de tiempo más largo.

15 La obtención de aminopolisiloxanos se describe en el documento EP 0 590 270 A2. Los aminosilanos se mezclan e hidrolizan en una disolución alcohólica al 50 % con una cantidad definida de agua. Son desfavorables el alto contenido en disolventes orgánicos, y el punto de inflamación reducido que acompaña al mismo. El endurecimiento de una mezcla de polisiloxano acuosa diluida se efectúa a 80°C.

El documento DE 103 35 178 A1 da a conocer la obtención de sistemas de silano diluibles con agua, por ejemplo una mezcla de 3-aminopropiltrialcoxisilano y bis(trialcoxisililpropil)amina en disolventes alcohólicos. Esta mezcla de silanos se hidroliza parcialmente con una cantidad molar de agua definida. Con un contenido en alcohol de un 25 a un 99,99 %, la mezcla de silanos no está exenta de VOC (volatile organic compound).

20 En el documento US 5 051 129 se da a conocer una composición de una disolución acuosa de un aminosilano hidrosoluble y un alquiltrialcoxisilano. La obtención se efectúa mediante adición de una cantidad definida de agua a la mezcla de silanos y subsiguiente temperado a 60°C. La mezcla de silanos obtenida de este modo se disuelve en agua en una proporción determinada, y sirve para la hidrofobización de superficies.

25 El documento EP 0 716 128 A1 da a conocer composiciones basadas en agua que contienen organopolisiloxano, procedimientos para su obtención, así como su empleo. Mediante mezclado de aminoalquilalcoxisilanos hidrosolubles con alquiltrialcoxisilanos y/o dialquildialcoxisilanos y adición de agua a un valor de pH definido se producen composiciones que contienen organopolisiloxano.

30 El documento EP 1 031 593 A2 da a conocer sistemas de silano acuosos constituidos por productos de reacción de la transformación de aminoalquiltrialcoxisilanos y bis-sililaminosilanos. Estas disoluciones acuosas, basadas en la hidrólisis aislada de bis-sililaminosilanos no deben ser susceptibles de aplicación, ya que tienden a gelificar y floculación.

En el documento WO 00/39177 A2 se describe la aplicación de bis-sililaminosilanos y/o bis-sililpolisulfanos en disoluciones acuosas, alcohólicas. Los silanos se mezclan con agua, un alcohol, y opcionalmente ácido acético, y se hidrolizan al menos 24 h. A continuación se efectúa la aplicación sobre metales.

35 El documento US 6 955 728 B1 describe la aplicación de acetoxisilanos en combinación con otros silanos en disoluciones acuosas y su aplicación sobre metales. Se venden concentrados no hidrolizados en forma de un sistema de 2 componentes, o bien se recomienda un concentrado anhidro, mezclado previamente, para suprimir una condensación de silanos. Las disoluciones acuosas contienen siempre el alcohol de hidrólisis tras el mezclado.

40 El documento DE 1008703 se refiere a un procedimiento para el revestimiento o acabado de fibras de vidrio. A tal efecto se aplica un aminoalcoxisilano sobre la fibra de vidrio. Esto se efectúa, a modo de ejemplo, a partir de una disolución alcohólica con un contenido en agua de un 0 a un 60 % en peso.

45 El documento WO 2005/014741 A1 se refiere a formulaciones acuosas-alcohólicas basadas en productos de reacción de aminosilanos, que contienen también tris(trialcoxisililpropil)aminas en cantidades reducidas. Las citadas formulaciones presentan un contenido en alcohol de un 25 a un 99 % en peso, y son apropiadas para la modificación de fibras de vidrio.

50 Era tarea de la presente invención poner a disposición composiciones exentas de VOC y/o basadas en sol-gel, a base de alcoxisilanos aminofuncionales tris-sililados, que son empleables de diversas maneras, presentan en especial propiedades anticorrosivas y de imprimación, y también reticulan a menores temperaturas, siendo sensiblemente resistentes a la abrasión. Una prioridad especial consistía en la puesta a disposición de capas y

- Y corresponde a OR^1 , o en estructuras reticuladas y/o reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, OR^1 u $O_{1/2}$,
- correspondiendo R^1 , en especial en la fórmula Ia, independientemente entre sí, esencialmente a hidrógeno, y R^{11} y/o R^{12} , independientemente entre sí, a restos organofuncionales, y
- 5 - HX representa un ácido, siendo X un resto inorgánico u orgánico,
- con $0 \leq \Delta \leq 2$; $0 \leq \Omega \leq 2$; $a \geq 0$, preferentemente 1 a 12 000, de modo especialmente preferente 2 a 10 000, de modo muy especialmente preferente 3 a 5 000, $\Sigma \geq 1$, preferentemente 2 a 15 000, de modo especialmente preferente 3 a 10 000, de modo muy especialmente preferente 4 a 6 000, $e \geq 0$, preferentemente 1 al número de átomos de N en la respectiva molécula, de modo especialmente preferente
- 10 2 a 10 000, de modo muy especialmente preferente 3 a 8 000, en especial 4 a 5 000, y $(a+\Sigma+e) \geq 1$, en especial en media para $(a+\Sigma) \geq 2$ a 27 000, incluyendo todos los números intermedios.

estando la composición sensiblemente exenta de disolventes orgánicos, y no liberando sensiblemente alcohol en la reticulación, en especial en el endurecimiento.

- 15 También es objeto de la invención una composición, además también llamada sistema de silano, que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-sililados aminofuncionales, que están sensiblemente exentos de grupos alcoxi, y al menos uno de los grupos amino en el compuesto de silicio está tris-sililado, y agua, en especial como sistema sol-gel, o también como disolución.

- 20 Se debe entender por los presentes, los denominados compuestos de silicio tris-sililados aminofuncionales – también expresado de otro modo – aminocompuestos, presentándose en la molécula al menos un grupo amino, que presenta tres grupos sililo unidos a nitrógeno. En este caso, el respectivo grupo sililo está unido a dicho nitrógeno, por regla general a través de una unidad alquilo bivalente, a modo de ejemplo $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2[CH(CH_3)]CH_2-$. Además, dichos grupos sililo, independientemente entre sí, pueden ser iguales o diferentes y presentar, además de unidades "Si-OH"- y/o "Si-O-Si"-, en caso dado otras funcionalidades, en especial
- 25 funcionalidades orgánicas, como se pueden extraer de las siguientes fórmulas generales I, Ia, II, IX, IV, VII y VIII, véase a tal efecto también el esquema I. Por consiguiente, se entiende por dicho compuesto de silicio, sensiblemente hidrosoluble, tris-sililado aminofuncionales, en especial exento de grupos alcoxi, un compuesto que es obtenible mediante hidrólisis y/o condensación, en especial condensación al menos parcial de un alcoxisilano tris-sililado aminofuncional, en especial de la fórmula IX, sus productos de hidrólisis y/o condensación bajo condiciones de hidrólisis y/o condensación, pudiéndose efectuar la obtención en una fase acuoso-alcohólica, y el almacenaje en
- 30 una fase sensiblemente acuosa. Preferentemente se hidroliza y almacena a valores de pH entre 1 y 6.

- Del mismo modo, se entiende por un compuesto de silicio sensiblemente hidrosoluble, tris-sililado aminofuncional, en especial exento de grupos alcoxi, un compuesto que es obtenible mediante hidrólisis y/o condensación, en especial condensación al menos parcial de un alcoxisilano tris-sililado aminofuncional, en especial de la fórmula IX, sus
- 35 productos de hidrólisis y/o condensación con otros alcoxisilanos funcionales en especial de las fórmulas II, III, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de hidrólisis y/o condensación, o mezclas de los mismos, bajo condiciones de hidrólisis y/o condensación, pudiéndose efectuar la obtención en una fase acuoso-alcohólica, y el almacenaje en una fase sensiblemente acuosa. Preferentemente se hidroliza y almacena a valores de pH entre 1 y 6.

- A modo de ejemplo, tales co-condensados se pueden obtener a partir de Tris-AMEO/Tris-AMMO y PTMO, o con GLYMO, o a partir de Tris-AMEO/Tris-AMMO y AMEO, Bis-AMEO, MEMO, VTMO, VTEO, Dynasytan® 1189, mercaptoalquilsilano, DAMO, TRIAMO, Dynasytan® 4144, Dynasytan A, alquiltrialcoxisilanos, bis(trialcoxisililalquil)polisulfanos (a modo de ejemplo Si69), bis(trialcoxisililalquil)disulfanos (a modo de ejemplo Si
- 40 266).

- Según la invención, el sol-gel es derivado, directa o indirectamente mediante hidrólisis y/o condensación, de un aminoalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX y/o un hidrolizado y/o condensado de este compuesto, en caso dado
- 45 con otros alcoxisilanos funcionales, como especialmente de las fórmulas II, III, IV, VI, VII y/u VIII, o al menos dos de los citados alcoxisilanos, sus productos de hidrólisis y/o condensación y/o co-condensados, o también co-condensados en bloques. Se entiende por derivado directo un sistema sol-gel, que se obtiene mediante reacción de alcoxisilanos tris-aminofuncionales con dióxido de silicio (SiO_2), y por derivado indirecto si el sistema sol-gel, en especial exclusivamente, se forma mediante condensación de los alcoxisilanos añadidos.

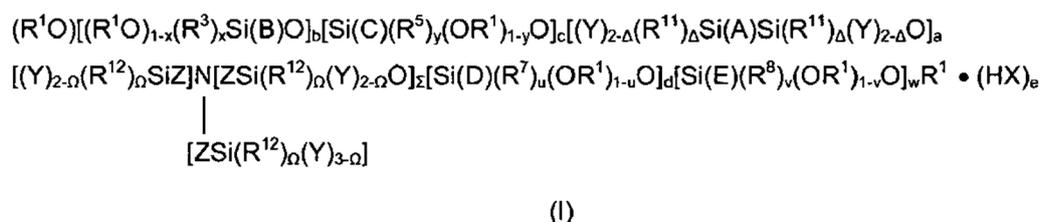
- 50 En el presente caso, se entiende por una disolución una mezcla homogénea de compuesto(s) de silicio y la fase sensiblemente acuosa de la composición.

- El contenido en disolventes, en especial en alcohol libre, respecto a la composición total, se sitúa preferentemente por debajo de un 2 % en peso, en especial es menor o igual \leq a un 1 % en peso, de modo especialmente preferente es menor o igual a un 0,4 % en peso, preferentemente menor o igual a un 0,3 % en peso. En este caso es
- 55 especialmente preferente que, en especial en el endurecimiento, o bien la condensación, se libere una cantidad menor o igual a \leq un 1 % en peso de alcohol, preferentemente menor o igual a un 0,5 % en peso, a partir del

- compuesto de silicio tris-sililado aminofuncional, en especial de la fórmula Ia o I con OR^1 , correspondiendo R^1 a un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; de modo preferente, el compuesto de silicio tris-sililado aminofuncional, en especial de la fórmula Ia y/o I, se presenta, de manera sensible, completamente hidrolizado y al menos parcialmente condensado, co-condensado o como co-condensado en bloques, el contenido en alcoholes libres es, de modo especialmente preferente, menor o igual a un 1 % en peso, preferentemente menor o igual a un 0,5 % en peso, en especial si el producto de reacción procede de la transformación de silanos de las fórmulas II, IX o IV, o al menos dos de los citados compuestos. Del mismo modo se debe poner de relieve el punto de inflamación alcanzable, de más de 95°C. Como disolvente son válidos alcoholes, como metanol, etanol, propanol, butanol, o también disolventes orgánicos habituales, conocidos por el especialista, como hidrocarburos, cetonas o éteres.
- También son objeto de la invención composiciones que comprenden esencialmente productos de reacción hidrosolubles y exentos de grupos alcoxi de la hidrólisis y/o condensación de compuestos de las fórmulas IX o IX y II, o IX y IV o IX, II y IV, así como sus productos de hidrólisis y condensación, así como, en caso dado, alcohol, ascendiendo en especial el contenido en alcohol libre a menos de un 1 % en peso, respecto a la composición.
- Se considera sensiblemente exenta de grupos alcoxi y exenta de disolventes orgánicos, como alcohol, una composición con una proporción de átomos de silicio en el compuesto de silicio respecto al alcohol libre (HOR^1 , con R^1 igual a resto alquilo), o bien grupos alcoxi en el compuesto de silicio ($-OR^1$ con R^1 igual a resto alquilo), en especial en las fórmulas generales Ia o I, con menos de 1 : 0,3, preferentemente 1 : \leq 0,15; de modo especialmente preferente 1 : \leq 0,05, de modo muy especialmente preferente 1 : \leq 0,01, en especial de 1 : 0,001 a 1 : 0,0001.
- Es válido un planteamiento similar también para productos de reacción basados en la reacción de silanos de la fórmula IX con compuestos de las fórmulas II, IV, IX, VI, VII y/o VIII.
- Aplicados sobre una placa de vidrio, superficie metálica u otras superficies substrato, la composición que contiene condensados o co-condensados reticula rápidamente con el substrato, y forma una capa hidrófoba de resistencia elevada. De este modo, los sistemas de silano reticulados a temperatura ambiente no se desprenden de nuevo de la superficie de vidrio o metal, tampoco en agua en ebullición.
- También sistemas de silano basados en co-condensados de alcoxisilanos tris-aminofuncionales, como tris(trietoxisilano)amina, o bien tris(trimetoxisilano)amina, con alcoxisilanos, o bien sistemas de organoalcoxisilano de la serie n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano (PTMO), 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano (GLYEO) 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), metacriloxipropiltriethoxisilano (MEO), metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO), N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano (VTMO), N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan® 1189), 3-mercaptopropiltriethoxisilano (MTMO), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTEO), N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilanos (DAMO), alcoxisilanos funcionalizados con polietilenglicol, tetraetoxisilano (Dynasilan A), tetrametoxisilano (Dynasilan M), metiltriethoxisilano (MTES), metiltrimetoxisilano (MTMS), bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano (Si 69), bis(trietoxisililpropil)disulfano (Si 266), bis(trimetoxisililpropil)disulfano bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfano, viniltriethoxisilano (VTEO), 1-aminometiltriethoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-metacriloximetiltriethoxisilano, 1-mercaptometil-trietoxisilano, 1-mercaptometil-trimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, isobutiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano (Dynasilan® OTEO), octiltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilanos, 2-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilanos, ureidopropiltriethoxisilano, ureidopropiltrietoxisilano, tridecafluorooctiltriethoxisilano, tridecafluorooctiltrimetoxisilano, anhídrido de ácido organoalcoxisililalquilsuccínico, como anhídrido de ácido trietoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido trimetoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido metildietoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido metildimetoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido dimetiletoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido dimetilmetoxisililpropilsuccínico, - por citar solo algunos ejemplos -, Dynasilan® 1151 (hidrolizado de aminosilano exento de alcohol), Dynasilan® HS 2627 (co-condensado de aminosilano y alquilsilano exento de alcohol), Dynasilan® HS 2776 (co-condensado acuoso de diaminosilano y alquilsilano exento de alcohol), Dynasilan® HS 2909 (co-condensado acuoso de aminosilano y alquilsilano exento de alcohol), Dynasilan® HS 2926 (producto acuoso exento de alcohol, basado en epoxisilano), Dynasilan® SIVO 110 (producto acuoso de etoxisilano, exento de alcohol), bis(trietoxisilano)amina y/o bis(trimetoxisilano)amina, presentan esta resistencia elevada sobre una capa de substrato.
- Es de especial relevancia que la hidrofobia y reactividad de la superficie endurecida se puede ajustar selectivamente mediante la combinación especial de dichos silanos. No obstante, siempre es condición la presencia de al menos un compuesto tris-aminofuncional, o bien sus productos de hidrólisis y/o condensación en la composición sensiblemente exenta de disolventes, como por ejemplo de tris(trialcoxisilano)amina, para obtener la baja temperatura de endurecimiento. Por lo tanto, incluso sistemas de silano acuosos a base de alcoxisilanos substituidos de otro modo se endurecen a bajas temperaturas, en tanto se presente como componente adicional un compuesto tris-aminofuncional. Incluso mediante co-condensación con fluorsilanos son obtenibles sistemas de silano acuosos, que se endurecen a temperatura ambiente, es decir, reticulan en especial con las funcionalidades reactivas de la superficie de substrato y/o entran en interacciones o reacciones, y forman superficies estables oleófobas.

Según una alternativa especialmente preferente, también es objeto de la invención una composición que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-sililados aminofuncionales, y agua, en especial como sistema sol-gel o disolución, derivándose los compuestos de silicio de alcoxisilanos, y presentando éstos elementos estructurales reticulantes, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas espacialmente, siendo obtenible la composición conforme al procedimiento según la invención.

Una estructura de un compuesto de silicio tris-sililado aminofuncional se representa en forma idealizada como fórmula general I



correspondiendo en los elementos estructurales derivados de alcoxisilanos

- 10 - A a un resto aminoalquilo bivalente,
- B a un resto aminoalquilo,
- C a un resto alquilo,
- D a un resto epoxi o éter, y
- E a un resto organofuncional,
- 15 - Z en amina tris-sililada, independientemente entre sí, a un resto alquileno bivalente,
- Y corresponde a OR^1 o en estructuras reticuladas y/o reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, a OR^1 u $O_{1/2}$,
- correspondiendo R^1 , independientemente entre sí, esencialmente a hidrógeno, y R^3 , R^5 , R^7 , R^8 , R^{11} y/o R^{12} , independientemente entre sí, a restos organofuncionales, y
- 20 - HX representa un ácido, siendo X un resto ácido inorgánico u orgánico,
- con $0 \leq \Delta \leq 2$, $0 \leq \Omega \leq 2$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq u \leq 1$, $0 \leq v \leq 1$, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $w \geq 0$, $\Sigma \geq 1$, $e \geq 0$ y $(a+b+c+d+w+\Sigma+e) \geq 2$,

estando la composición sensiblemente exenta de disolventes orgánicos, y no liberando ya sensiblemente alcohol en la reticulación, los compuestos de silicio se presentan, de manera sensible, completamente hidrolizados y al menos parcialmente condensados, co-condensados o parcialmente como co-condensados en bloques. Por lo tanto, de modo preferente, los compuestos de silicio tris-sililados están sensiblemente exentos de grupos alcoxi.

Los productos de reacción derivados de alcoxisilanos, en especial de las fórmulas II, IX, IV, VI, VII y/u VIII, presentan como elementos estructurales reticulados de compuestos de silicio preferentemente los restos A, B, D, E, Z, Y, R^1 , R^3 , R^5 , R^7 , R^8 , R^{11} y/o R^{12} .

30 Son especialmente preferentes compuestos de silicio que se representan de manera idealizada a través de la fórmula general I y/o Ia, con $c \geq 1$ y $\Sigma \geq 1$ o $d \geq 1$ y $\Sigma \geq 1$ o $w \geq 1$ y $\Sigma \geq 1$, y respectivamente con $a \geq 0$, $b \geq 0$, $e \geq 0$. Por consiguiente, son preferentes compuestos de silicio que se obtienen o son obtenibles como producto de reacción a partir de alcoxisilanos, productos de hidrólisis y/o condensación de las fórmulas IX y VI o IX y VII o IX y VII, así como, en caso dado, respectivamente con las fórmulas II y/o III. En este caso puede ser, en especial, $\Delta = 0$, 1 o 2 , $\Omega = 0$, 1 o 2 ; $x = 0$ o 1 , $y = 0$ o 1 , $u = 0$ o 1 , $v = 0$ o 1 , $a = 0, 1, 2$ a ∞ , $b = 0, 1, 2$ a ∞ , $c = 0, 1, 2$ a ∞ , $d = 0, 1, 2$ a ∞ , $w = 0, 1, 2$ a ∞ , $\Sigma = 0, 1, 2$ a ∞ y $e = 0, 1, 2$ a ∞ , con $(a+b+c+d+w+\Sigma+e) \geq 2$.

40 En una composición especialmente preferente, c es ≥ 1 para C, un elemento estructural que contiene un resto alquilo, en especial a un valor de pH menor que 12, preferentemente con un valor de pH entre 3,5 y 6. Alternativamente, d puede ser ≥ 1 para D, un elemento estructural que contiene un resto epoxi o éter. Según otra alternativa preferente, w puede ser ≥ 1 para E, un resto organofuncional, como un elemento estructural que contiene un resto alquilo fluorado o alcoxi, situándose el valor de pH en la composición preferentemente por debajo de 12, en especial entre 3,5 y 6.

45 Las composiciones según la invención presentan un valor de pH por debajo de 12 en especial entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 9, particularmente entre 1 y 5,4, de modo especialmente preferente entre 3,0 y 5,4, pero en especial entre pH 3,5 y 4,8. El valor de pH es una magnitud crítica y, en dependencia de la composición exacta de los compuestos de silicio, tiene una gran influencia sobre la solubilidad en agua y la estabilidad de la composición.

Como ácidos para la obtención de la composición, o también para el ajuste del valor de pH del producto final, entran en consideración ácidos orgánicos o inorgánicos de uso común para el especialista. Estos son, en especial, ácidos hidrosolubles, como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, un sol de sílice ácido, ácido acético, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

5 Según una forma de ejecución es posible, mediante empleo de la composición acuosa según la invención, que contiene esencialmente compuestos exentos de disolvente, tris-aminofuncionales, conjuntamente en mezclas con otros sistemas de silano, que modifican positivamente las propiedades de producto de estos sistemas de silano. A modo de ejemplo se puede reducir la temperatura de endurecimiento de estos sistemas de silano sin influencia negativa sobre el rendimiento.

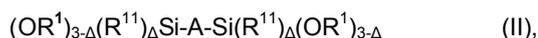
10 Además se pueden añadir silanos no hidrolizados a las composiciones según la invención. Esto se puede efectuar directamente antes de la aplicación.

El espectro de aplicación de los sistemas de silano acuosos según la invención es muy versátil, se pueden emplear como agente de hidrofobización sobre los más diversos sustratos, como por ejemplo vidrio u hormigón, ladrillos, piedra arenisca, etc. En la combinación con fluorsilanos – como co-condensado o mezcla – se pueden obtener además sustratos con propiedades anti-graffiti y/o anti-huellas dactilares adicionalmente oleóforas. Otros campos de aplicación se dan en la imprimación de superficies de sustratos, como por ejemplo vidrio, metal, hormigón, piedra arenisca, ladrillos y otros sustratos inorgánicos, etc. Mediante la imprimación, por ejemplo, de superficies metálicas, se consigue la adherencia de la capa cubriente, a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – para esmaltes líquidos de 1 componente, así como de 2 componentes, o esmaltes pulverulentos, y con ésta también una protección anticorrosión mejorada. Por lo demás, los sistemas de silano acuosos a base de compuestos de silano tris-aminofuncionales, se pueden emplear también para la solidificación de rocas o en formulaciones de esmalte acuosas, dispersiones de esmalte, o generalmente en dispersiones.

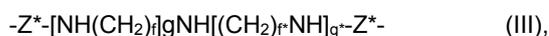
Del mismo modo, los sistemas de silano acuosos según la invención se pueden emplear como tales o en formulaciones para aplicaciones en las que se desea también una acción biocida, fungicida y/o virucida, a modo de ejemplo para el revestimiento, o bien tratamiento superficial de aparatos o instrumentos médicos.

Las composiciones según la invención se basan en compuestos de silicio hidrosolubles, tris-sililados aminofuncionales, que son derivados de al menos uno o varios alcoxisilanos, como alcoxisilanos y tetraalcoxisilanos mono- o di-funcionalizados, presentando los compuestos de silicio elementos estructurales reticulantes, en especial en los compuestos de silicio obtenidos u obtenibles a través del procedimiento según la invención,

30 - correspondiendo A en el elemento estructural a un resto aminoalquilo bivalente, derivado de la fórmula general II,



35 con A para un grupo aminofuncional de la fórmula III



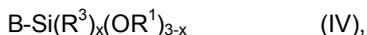
40 donde Z*, independientemente entre sí, representa un resto alquileo bivalente, en especial $-(CH_2)_i-$ o un isómero estructural, preferentemenete $-CH_2-$, $-((CH_2)_2)_f-$, $-(CH_2)_3-$, o $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, y donde i, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2, R¹¹ es un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo con Δ = 0 o 1, siendo i preferentemente 0, 1, 2, 3 o 4,

45 - correspondiendo Z en el elemento estructural de amina tris-sililado, independientemente, a un resto alquileo bivalente, derivado de la fórmula IX,



siendo Z, independientemente, un resto alquileo bivalente, en especial de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ o $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, R¹² es un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo, e independientemente Ω es = 0 o 1,

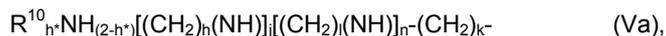
- correspondiendo B en el elemento estructural a un resto aminofuncional, derivado de la fórmula general IV,



5 con $x = 0$ o 1 , correspondiendo R^3 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, y/o un resto arilo, resto arilalquilo sustituido o no sustituido, y

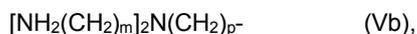
correspondiendo B a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb

10



15

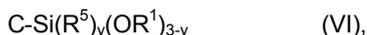
donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ o 2 , $j = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq k \leq 6$ y R^{10} corresponde a un resto bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente son $k = 3$, $n = 1$ o 2 , $l = 1, 2$ o 3 y $j = 0$, de modo especialmente preferente son $k = 3$, $n = 1$ o 2 , $l = 2$ y $j = 0$; $m = 2$ y $p = 3$ para un resto N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilo, y/o



20

siendo $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$,

- correspondiendo C en el elemento estructural a un resto alquilo, derivado de la fórmula general VI,

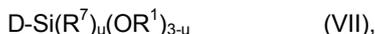


25

con $y = 0$ o 1 , correspondiendo C a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, R^5 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, y/o un resto arilo o resto arilalquilo sustituido o no sustituido,

- correspondiendo D en el elemento estructural a un resto epoxi o éter, derivado de la fórmula general VII,

30



35

con $u = 0$ o 1 , correspondiendo D a un resto 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo, o un resto polialquilglicol-3-propilo, R^7 a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo, y/o,

- correspondiendo E en el elemento estructural a un resto organofuncional, derivado de la fórmula general VIII,

40



45

con $v = 0$ o 1 , correspondiendo R^8 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono,

- E corresponde a un resto $R^{8^*}-Y_m-(CH_2)_s-$, correspondiendo R^{8^*} a un resto alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 9 átomos de carbono o un resto arilo mono-, oligo- o perfluorado, correspondiendo además Y a un resto CH_2 , O, arilo o S, y siendo $m = 0$ o 1 y $s = 0$ o 2 , y/o

50

- E corresponde a un resto vinilo, alilo, isopropenilo, mercaptoalquilo, sulfanalquilo, ureidoalquilo, un resto acriloxialquilo, o un resto alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, y

- correspondiendo R^1 , respectivamente de modo independiente entre sí en II, IX, IV, VI, VII y/u VIII, a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono. R^1 es habitualmente un resto metilo, etilo o propilo.

55

Compuestos de la fórmula IX empleables preferentemente son:

tris(trialcoxisililalquil)amina, tris-N,N'-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina y/o tris-N,N'-(trialcoxisililalquil)dialquilen-triamina, en especial de tris(trietoxisililpropil)-amina ($N[(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]_3$, tris-AMEO), tris(trimetoxisililpropil)amina ($N[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$, tris-AMMO), tris-DAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$ y/o tris-TRIAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$), siendo especialmente preferentes tris-AMEO y tris-AMMO.

- 5 Los compuestos de bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II empleables preferentemente son: bis(trialcoxisililalquil)amina, bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina y/o bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina, en especial de bis(trietoxisililpropil)-amina, $((H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, bis-AMEO), bis(trimetoxisililpropil)-amina $((H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, bis-AMMO), bis-DAMO $((H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ y/o bis-TRIAMO $((H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, bis(dietoximetilsililpropil)amina
- 10 bis(dimetoximetilsililpropil)amina, bis(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina, bis(dietoximetilsililmetil)amina, bis(dimetoximetilsililmetil)amina, $(H_3CO)_2(CH_3)Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(CH_3)$ y/o $(H_3CO)_3(CH_3)Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(CH_3)$, siendo especialmente preferente bis(trietoxisililpropil)amina $((H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, bis-AMEO).
- 15 Compuestos de aminoalcoxi de la fórmula IV empleables preferentemente son: aminopropiltrimetoxisilano $(H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, AMMO), aminopropiltriethoxisilano $(H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, AMEO), diaminoetilen-3-propiltrimetoxisilano $(H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, DAMO); triaminodietilen-3-propiltrimetoxisilano $(H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (TRIAMO), aminopropilmetildietoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-metil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-fenil-dimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano,
- 20 2-aminoetil-metil-dietoxisilano, 2-aminoetil-trietoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltriethoxisilano, 6-amino-n-hexil-trietoxisilano, 6-amino-n-hexil-trimetoxisilano, 6-amino-n-hexil-metil-dimetoxisilano, así como, en especial, 3-amino-n-propil-trimetoxisilano, 3-amino-n-propil-metil-dimetoxisilano, 3-amino-n-propil-trietoxisilano, 3-amino-n-propil-metil-dietoxisilano, 1-aminometiltriethoxisilano, 1-aminometilmetildietoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometilmetildietoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-1-amino-metiltriethoxisilano, N-butil-1-aminometilmetildimetoxisilano, N-butil-1-aminometiltrimetoxisilano, N-butil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, N-ciclohexil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, N-ciclohexil-1-aminometilmetiltrimetoxisilano, N-fenil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, N-fenil-1-aminometilmetiltrimetoxisilano, N-formil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-formil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildimetoxisilano y/o N-formil-1-aminometilmetildietoxisilano, o sus mezclas.
- 30

- Compuestos de alquilalcoxisilano de la fórmula VI empleables preferentemente son: compuestos de la fórmula VI con $y = 0$ o 1 , correspondiendo C a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un resto metilo, etilo, de modo especialmente preferente un resto n-propilo, iso-propilo u octilo, R^5 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un resto metilo, etilo, de modo especialmente preferente n-propilo, iso-propilo y/u octilo, R^4 a un resto alquilo lineal y/o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto metilo, etilo y/o iso-propilo o n-propilo. Los compuestos de alcoxisilano preferentes citados a modo de ejemplo son: propiltrimetoxisilano (PTMO), dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, metiltriethoxisilano (MTES), propilmetildimetoxisilano, propilmetildietoxisilano, n-octil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dimetoxisilano, n-hexil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propil-metil-dietoxisilano, propiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, n-hexil-trietoxisilano, ciclohexil-trietoxisilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, n-propil-trietoxisilano, isobutil-trietoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltriethoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, octadecilmetildietoxisilano, octadecilmetildimetoxisilano, hexadecilmetildietoxisilano y/o hexadecilmetildietoxisilano, así como mezclas de estos silanos.
- 45

Compuestos de alcoxisilano de la fórmula VII funcionalizados con el resto D empleables preferentemente son compuestos, como 3-glicidoxipropiltrialcoxisilano, como trietoxi- o trimetoxisilano; epoxiciclohexiltrialcoxisilano, como trietoxi- o trimetoxisilano.

- El resto D como resto polialquilglicol es seleccionado preferentemente a partir del grupo polietilenglicol-3-propilo (PEG-propilo), polipropilenglicol-3-propilo, polimetilenglicol-3-propilo, o a partir de co-polímeros con grupos propilenglicol y etilenglicol, a modo de ejemplo con distribución estadística, o polímeros en bloques, presentando los grupos polialquilenglicol preferentemente un grado de distribución medio de aproximadamente 3 a 14 grupos alquilenglicol por molécula.
- 50

- Compuestos de alcoxisilano organofuncionalizados de la fórmula VIII empleables preferentemente son, a modo de ejemplo, los siguientes compuestos: según una forma de ejecución preferente, E corresponde a un grupo $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s-$, representando r un número entero de 0 a 9, siendo s igual a 0 o 2, de modo especialmente preferente siendo r igual a 5, y siendo s igual a 2, $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2-$ o un grupo $CF_3(C_6H_4)-$ o C_6F_5- . Según otra forma de ejecución, E corresponde a un resto sulfanalquilo de la fórmula general XI con $-(CH_2)_q-X-(CH_2)_q-Si(R^8)_v(OR^1)_{3-v}$ (XI), siendo $q = 1, 2$ o 3 , $X = S_p$, correspondiendo p en media a 2, o bien 2,18, o bien en media 4, o bien 3,8, con una
- 55

distribución de 2 a 12 átomos de carbono en la cadena, y v, R⁸ y R¹ se definen como anteriormente. Los silanos resultantes, en los que E corresponde a la fórmula general XI, pueden ser, a modo de ejemplo, bis(trietoxisililpropil)disulfano (Si 266), bis(trimetoxisililpropil)disulfano, bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano (Si 69), bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfano, bis(trietoxisililmetil)disulfano, bis(trimetoxisililmetil)disulfano, bis(trimetoxisililpropil)disulfano, bis(dietoximetilsililpropil)disulfano, bis(dimetoximetilsililpropil)disulfano, bis(dimetoximetilsililmetil)disulfano, bis(dietoximetilsililmetil)disulfano, bis(dietoximetilsililpropil)tetrasulfano, bis(dimetoximetilsililpropil)tetrasulfano, bis(dimetoximetilsililmetil)tetrasulfano, bis(dietoximetilsililmetil)tetrasulfano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano y/o mezclas. Según otra forma de ejecución conveniente, E corresponde a un resto metoxi, etoxi, iso-propoxi o n-propoxi, siendo v = 0, de modo que el compuesto de la fórmula general VIII corresponde a un tetraalcoxisilano. Tetraalcoxisilanos habituales son tetrametoxisilano o tetraetoxisilano.

Otros compuestos de alcoxisilano de la fórmula general VIII especialmente preferentes son también tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-1-trimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-1-trietoxisilano, o mezclas correspondientes que contienen silanos derivados de los mismos, o 3,3,3-trifluorpropil-trimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropil-ciclohexil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropil-fenil-dietoxisilano, 3,3,3-trifluorpropil-trietoxisilano, 3,3,3,2,2-pentafluorpropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropiloxietil-trimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropilmercaptoetiltrimetoxisilano, 3,3,3-trifluorpropiloxietil-metil-dimetoxisilano, así como, en especial, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-trimetoxisilano y tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-trietoxisilano, así como acriloxipropiltrialcoxisilano, metacriloxipropiltrialcoxisilano, siendo reemplazable el resto alcoxi tanto por restos metoxi, etoxi, como también propoxi. Del mismo modo, son compuestos apropiados metacriloximetiltriethoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloxipropil-metildimetoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloximetil-metildietoxisilano y/o metacriloximetil-metildimetoxisilano y/o mezclas.

De modo preferente, la composición está sensiblemente exenta de alcohol libre y el compuesto de silicio está sensiblemente exento de grupos alcoxi, de modo que la proporción molar de átomos de silicio en los compuestos de silicio respecto a alcohol y grupos alcoxi, o HOR¹ y -OR¹, en la fórmula general I o Ia, es mayor que 1 : 0,1, debiéndose considerar para el cálculo solo R¹ que no corresponden a hidrógeno, es decir, solo R¹ que corresponden, independientemente entre sí, a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado, en especial con 1 a 4 átomos de carbono. Es conveniente ya una proporción de 1 : 1, es decir, por 1 mol de átomo de Si se presenta menos de 1 mol de grupos alcohol o alcoxi, la proporción es especialmente mayor que 1 : 0,5, preferentemente mayor que 1 : 0,05, preferentemente mayor que 1 : 0,01, de modo especialmente preferente mayor que 1 : 0,005.

Los contenidos indicados a continuación en porcentaje en la composición (producto final) reflejan la fracción de compuesto(s) de alcoxisilano empleados antes de la reacción y eliminación de alcohol de hidrólisis de la mezcla de reacción según la invención.

El contenido en porcentaje, indicado como fracción de compuesto(s) de alcoxisilano empleado(s), asciende en la composición a un 0,1 hasta un 99,9 % en peso, en especial un 1 a un 80 % en peso, un 5 a un 60 % en peso, preferentemente un 5 a un 50 % en peso, de modo especialmente preferente un 7,5 a un 40 % en peso en relación con la composición total, en especial a un valor de pH menor que 12, en especial entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4,8, preferentemente entre 3,5 y 4,5. Generalmente se puede ajustar cada composición también a un contenido menor que un 1 % en peso, en especial a un 0,0001 hasta un 1 % en peso mediante medidas de uso común para el especialista. Entre estas medidas cuentan dilución antes y/o tras la obtención, o también poco antes de la aplicación. Como medio/agente diluyente entran en consideración medios habituales, como agua, disolventes, o también esmaltes o formulaciones del sector farmacéutico, cosmético, de construcción, o también de construcción de máquinas. La dilución de la composición se puede efectuar, a modo de ejemplo, poco antes de su empleo como composición o agente para el tratamiento y/o la modificación de sustratos. A tal efecto, la composición acuosa, en especial con un contenido, referido a los alcoxisilanos empleados, de un 0,1 a un 95,5 % en peso de compuestos de silicio, se puede diluir con agua o una fase acuosa, a modo de ejemplo a 1 : 0,5 hasta 1 : 1000. Diluciones habituales se sitúan en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 100, en especial entre 1 : 50, preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 10. Como disolvente se pueden emplear alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, mezclas de estos disolventes, o generalmente disolventes de uso común para el especialista.

Composiciones según la invención reticular ya a partir de 0°C y preferentemente por debajo de 100°C, en especial entre 15 y 25°C. Para el especialista es claro que, a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo hasta 200°C, la reticulación o el endurecimiento pueden transcurrir más rápidamente. Composiciones preferentes liberan menos de un 1 % en peso a un 0 % en peso, preferentemente menos de un 0,4 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de un 0,3 % en peso a un 0 % en peso de alcohol, respecto a la composición total.

Una composición se considera estable si no se enturbia o solidifica durante un intervalo de tiempo de al menos 2 meses, preferentemente 6 meses a temperatura ambiente en depósito cerrado, de modo especialmente durante 10 meses a temperatura ambiente (20 a 25 °C). Composiciones especialmente estables son estables durante 12 meses bajo las citadas condiciones. Alternativamente, las composiciones especialmente estables pueden presentar una

estabilidad de hasta 2 meses, en especial de 6 meses, bajo condiciones de estrés. Se entiende por condiciones de estrés un almacenaje en depósito cerrado a 60°C.

- 5 El ajuste del valor de pH de la composición se efectúa generalmente ya en su obtención, de modo que se puede suprimir un ajuste posterior del valor de pH. Como ácidos para el ajuste del valor de pH, en especial como HX, siendo X un resto ácido inorgánico u orgánico, se emplean preferentemente ácido fórmico, ácido acético, un gel de sílice ácido, un sol de sílice ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Como sales de sílice entran en consideración en especial Levasil 100S como sol de sílice ácido, pero también ácido silícico precipitado, ácido silícico dispersado. Además, para el especialista son conocidos otros ácidos habituales, que pueden servir para la hidrólisis y/o condensación y para el ajuste del valor de pH de la composición acabada.
- 10 En general son especialmente estables todas las composiciones si el valor de pH se sitúa entre 1,0 y 6, en especial 3,0 y 5,4, preferentemente entre 3,0 y 4,8, de modo especialmente preferente entre 3,5 y 4,8. En las composiciones sensiblemente exentas de disolventes, que ya no liberan esencialmente alcohol, tampoco en el caso de reticulación, se puede ajustar convenientemente el valor de pH de modo que los compuestos de silicio sean aún hidrosolubles y/o estables. Por regla general, esto se puede dar a un valor de pH de aproximadamente 6,0, o también apenas por encima del mismo.
- 15

En el presente caso, se entiende por un elemento estructural de una unidad monomera de siloxano o bis-siloxano la unidad estructural aislada M, D, T o Q, es decir, el silano alcoxisustituido, el silano hidrolizado formado a partir del mismo, o bien el producto de condensación. Según la invención, los elementos estructurales, en especial los siguientes elementos estructurales $N[ZSi(R^{12})_2(Y)_{3-\Delta}]_3$, $N[ZSi(Y)_3]_3$, $[(R^1O)_{1-x}(R^1)_xSi(B)O]_b$, $(R^1O)[(R^1O)_{1-x}(R^3)_xSi(B)O]_b$, $[(R^1O)_{1-x}(R^1)_xSi(B)O]_b$, $[(R^1O)_1Si(B)O]_b$, $[(Y)_{2-\Delta}(R^{11})_\Delta Si(A)Si(R^{11})_\Delta(Y)_{2-\Delta}O]_a$, $[(Y)_2Si(A)Si(Y)_2O]_a$, $(Y)[(Y)_2Si(A)Si(Y)_2O]_a$, $[Si(C)(OR^1)_1O]_c$, $[Si(C)(R^5)_y(OR^1)_{1-y}O]_c$, $[Si(C)(R^5)_y(OR^1)_{1-y}O]R^1_c$, $[Si(D)(R^7)_u(OR^1)_{1-u}O]_d$, $[Si(D)(R^7)_u(OR^1)_{1-u}O]R^1_d$, $[Si(E)(R^8)_v(OR^1)_{1-v}O]_w$, $[Si(E)(OR^1)_1O]_w$, $[Si(Y)_2O]_w$ de tetraalcoxisilano, y/o $[Si(E)(R^8)_v(OR^1)_{1-v}O]_wR^1$, forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas espacialmente, con distribución estadística y/o irregular de los elementos estructurales, o bien condensados en bloques de los elementos estructurales, véase, a modo de ejemplo, el esquema I. Las fórmulas generales la o l no representan la estructura o composición presente de hecho. Esta corresponde a una posibilidad de representación idealizada. La composición contiene preferentemente compuestos de silicio, que se producen y/o se forman bajo las condiciones de ensayo seleccionadas mediante co-hidrólisis y/o co-condensación y/o condensación en bloques, estadística y/o irregular, de los citados elementos estructurales, basados en los alcoxisilanos sustituidos según la invención con restos Z, A, B, C, D o E.

20

25

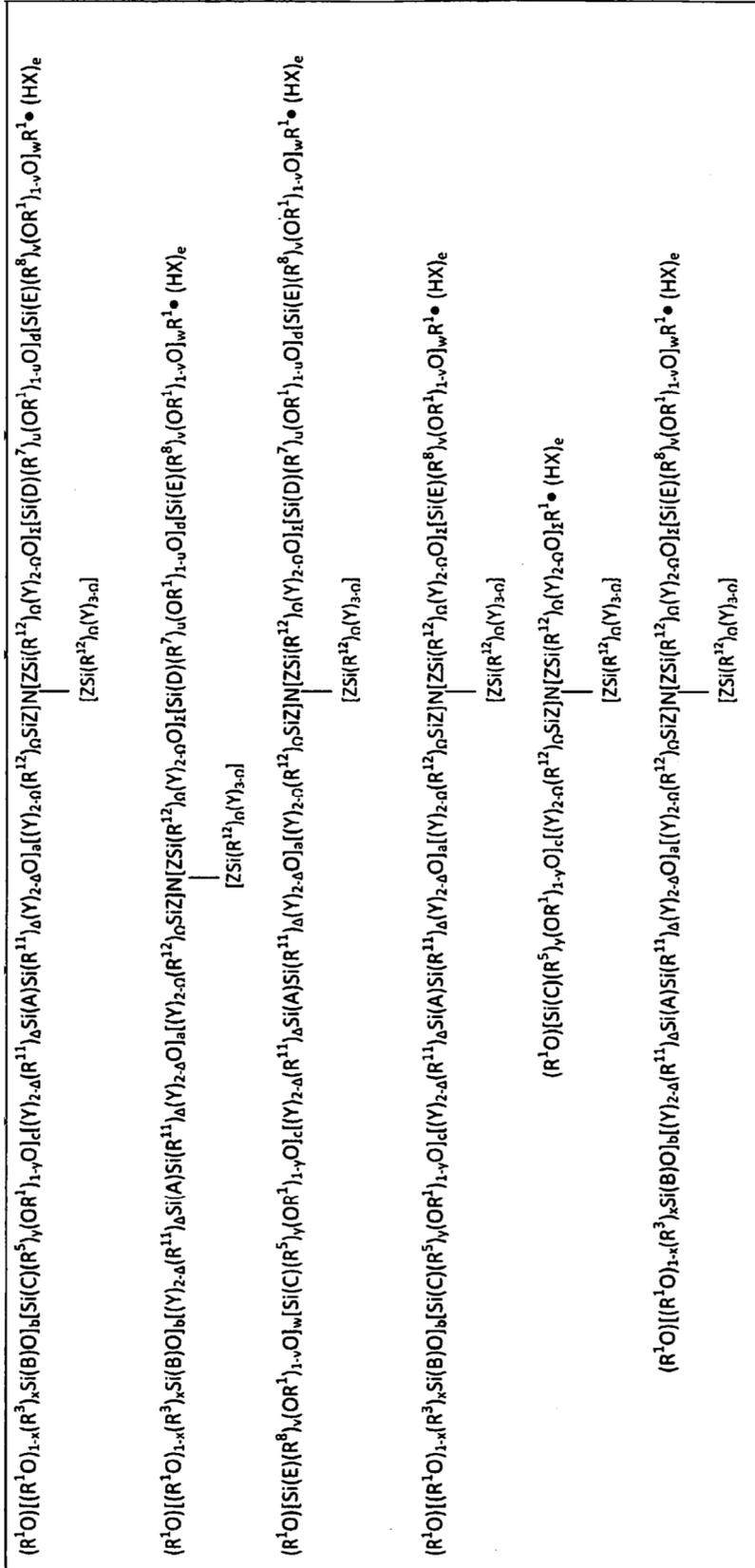
30

El tipo de sustitución es válido correspondientemente también para los sistemas de silano/compuestos de silicio no representados en forma idealizada, en forma de cadenas, cíclicos, reticulados y/o reticulados espacialmente, correspondiendo Y a un OR^1 , o en estructuras reticuladas y/o reticuladas espacialmente, independientemente entre sí, a OR^1 u $O_{1/2}$ - en un enlace de siloxano -, R^1 corresponde esencialmente a hidrógeno en los compuestos de silicio, pudiéndose formar en estructuras reticuladas y/o reticuladas espacialmente, también a partir de los restos OR^1 , respectivamente de modo independiente entre sí, enlaces de siloxano con $O_{1/2}$, o bien estos restos se pueden presentar como $O_{1/2}$ independientemente entre sí, y R^3 , R^5 , R^7 , R^8 , R^{11} y/o R^{12} corresponden a restos organofuncionales, Z en la amina tris-sililada, independientemente, representa un resto alquileo bivalente, A un resto bis-aminoalquilo, B un resto aminoalquilo, C un resto alquilo, D un resto epoxi o éter, y E un resto organofuncional. En el esquema I se representan a modo de ejemplo, no concluyente, variantes de representación idealizadas de la fórmula general la y l.

35

40

Esquema I: posibles variantes de representación idealizadas de las fórmula generales la y l presentadas de manera ejemplar, no concluyente



Se debe entender por composición que está sensiblemente exenta de disolventes orgánicos composiciones que, excepto contenidos muy reducidos, ya no contienen disolventes orgánicos, en especial alcoholes, como metanol, etanol o propanol. Según definición, también se eliminó casi completamente de estas composiciones el alcohol de hidrólisis formado en la hidrólisis de alcoxisilano. Se considera sensiblemente exenta de disolventes orgánicos, en especial exenta de alcoholes y/o grupos alcoxi, es decir, tampoco se libera ya alcohol en el caso de reticulación, una composición en la que el contenido es menor que un 5 % en peso hasta un 0 % en peso, en especial menor que un 4 % en peso, preferentemente menor que un 2 % en peso, en especial menor que un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 0,4 % en peso o menor que un 0,3 % en peso. El contenido del compuesto de silicio asciende en especial a un 1 hasta un 50 % en peso, en especial un 5 a un 60 % en peso, preferentemente un 5 a un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 7,5 a un 40 % en peso. El contenido se refiere al contenido de silanos empleados en la composición acabada.

Composiciones según la invención que contienen compuestos de silicio tris-aminofuncionales incluyen al menos un elemento estructural tris-aminofuncional, basado en un silano tris-aminofuncional de la fórmula IX, y reticulan a temperaturas a partir de 0°C, en especial a partir de 5°C, preferentemente entre 5 y 30°C, de modo especialmente preferente entre 15 y 25°C. Composiciones con propiedades extraordinarias reticulan entre 5 y 30°C en el intervalo de 24 horas, en especial en el intervalo de 12 horas, preferentemente en el intervalo de 6 horas.

Se da a conocer una composición tris-aminofuncional que contiene al menos un elemento estructural tris-aminofuncional, basado en una tri(trialcoxisilano)amina, siendo los números de elementos estructurales $\Sigma \geq 1$, $b \geq 0$, $a \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $w \geq 0$ y $e \geq 1$, en especial en al menos una de las fórmulas I o Ia.

No obstante, en general son preferentes combinaciones de al menos una tris(trialcoxisililalquil)amina, tris-N,N'-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina y/o tris-N,N'-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina, en especial de tris(trietoxisililpropil)amina (N[(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃]₃, tris-AMEO), tris(trimetoxisililpropil)amina (N[(CH₂)₃Si(OCH₃)₃]₃, tris-AMMO), tris-DAMO (N[(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃]₃ amina tris-TRIAMO (N[(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃]₃, siendo especialmente preferentes tris-AMEO y tris-AMMO, para hacer reaccionar en especial con un alcoxisilano, en especial con un silano de la fórmula VI con $c \geq 1$, como n-propiltriethoxisilano (PTEO), n-propiltrimetoxisilano (PTMO), dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, n-octiltrialcoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano (Dynasylan® OCTEO), octiltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano y/o metiltriethoxisilano, pudiendo estar substituidos los silanos tanto con metoxi, como también con etoxi. Proporciones ponderales convenientes, en las que los eductos se emplean relativamente y también se presentan correspondientemente en la composición, son silano tris-aminofuncional respecto a silano alquilfuncional de 3:1 a 1:2.

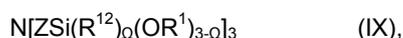
Composiciones alternativas, sensiblemente exentas de disolvente, comprenden esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-aminofuncionales, situándose el valor de pH preferentemente entre 1,0 y 6, en especial entre 3,0 y 6, en especial entre 3,5 y 6, de modo especialmente preferente entre 3,5 y 5, preferentemente entre 3,5 y 5.

Las composiciones se pueden derivar preferentemente solo de agua, ácido y los alcoxisilanos sensiblemente hidrosolubles de la formula general IX, II, IV, VI, VII y/u VIII, compuestos de silicio y/o sus hidrolizados hidrosolubles, sensiblemente hidrolizados por completo y/o productos de condensación o co-condensación, y están sensiblemente exentas de disolventes orgánicos. El valor de pH de estas composiciones se sitúa preferentemente entre 1 y 6, en especial entre 2,0 y 5,4, preferentemente entre 3,5 y 4,4. Por regla general no son necesarios otros aditivos para la estabilización de la composición.

Como sustancias auxiliares y como otros componentes se pueden añadir a la composición cargas de nanoescala, o generalmente cargas habituales. Estas pueden ser también soles de sílice o geles de sílice neutros o básicos. También se pueden añadir a la composición aditivos, como agentes auxiliares de fluidez, o por ejemplo catalizadores para la modificación de la velocidad de endurecimiento.

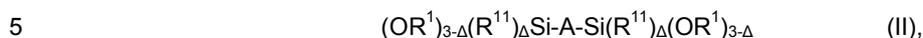
La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de una composición que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-sililados aminofuncionales, y sensiblemente exentos de grupos alcoxi, agua, y en caso dado un ácido, así como especialmente composiciones obtenibles según tal procedimiento,

- al hidrolizarse al menos un aminoalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX

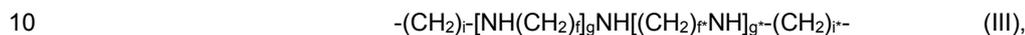


con Z, independientemente para un resto alquileo bivalente, en especial de la serie -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, o -[CH₂CH(CH₃)CH₂]-, donde R¹² corresponde a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo, y donde,

- independientemente, Ω es = 0 o 1 y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado al menos un bis-aminoalcoxilano de la fórmula II

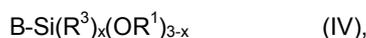


con A para un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

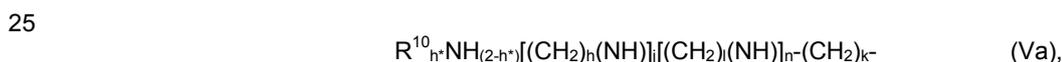


donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2, R¹¹ corresponde a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo, con $\Delta = 0$ o 1 y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

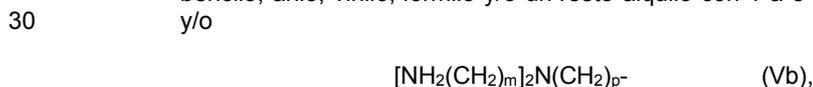
- 15 - al menos un aminoalquilalcoxilano de la fórmula IV



con x = 0 o 1, correspondiendo R³ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, correspondiendo R¹ a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, y B a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ o 2, $j = 0, 1$ o 2; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ o 2; $0 \leq k \leq 6$ y R¹⁰ corresponde a un resto bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



siendo $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$ y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- 35 - al menos un alquilalcoxilano de la fórmula general VI



con y = 0 o 1, correspondiendo C a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, R⁵ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 12 átomos de carbono y/o resto arilo, R¹ a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- 45 - al menos un epoxi- o éter-alcoxilano de la fórmula general VII



con u = 0 o 1, correspondiendo D a un resto 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o polialquilglicol-3-propilo, R⁷ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, y R¹ a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono o resto arilo y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- al menos un alcoxilano organofuncional de la fórmula VIII



con v = 0 o 1, correspondiendo R⁸ a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, E a un resto R^{8*}-Y_m-(CH₂)_s-, correspondiendo R^{8*} a un resto alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 9 átomos de carbono, o a un resto arilo mono-, oligo- o perfluorado, correspondiendo además Y a un resto CH₂, O, arilo o S, y siendo m = 0 o 1 y s = 0 o 2, o un resto vinilo, alilo, isopropenilo, resto mercaptoalquilo, resto sulfanalquilo, resto ureidoalquilo, un resto

- 60

- acriloxialquilo o un resto alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, y correspondiendo R¹ a un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 4 átomos de carbono, sus productos de hidrólisis y/o condensación, y/o en caso dado
- 5 - al menos una mezcla de dos de los alcoxisilanos, productos de hidrólisis y/o condensación citados anteriormente,
 - y correspondiendo R¹, de modo independiente entre sí, respectivamente en las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y/o VIII, a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo y/o butilo;
 - 10 - en presencia de agua y en caso dado en presencia de un ácido, y en caso dado bajo alimentación y/o adición de alcohol y/o un catalizador, y al eliminarse sensiblemente el alcohol.

En especial se agita a una temperatura por debajo de 100°C, en especial entre 50 y 70°C, preferentemente entre 55 y 70°C.

- 15 Para la obtención de las composiciones según la invención, incluyendo la adición de silanos de las fórmulas IX, II, IV, VI, VII, y/u VIII, se agita durante un intervalo de tiempo definido a las citadas temperaturas, preferentemente entre 40 y 240 minutos, en especial entre 70 y 180 minutos, preferentemente alrededor de 90 a 150 minutos a aproximadamente 60 a 65°C, y se elimina el alcohol sensiblemente por completo, en especial en el siguiente paso.

- 20 Los alcoxisilanos a emplear preferentemente, así como sus modelos de sustitución, en especial de las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y VIII, se describieron detalladamente con anterioridad, y se pueden emplear en el procedimiento correspondientemente al modelo de sustitución dado a conocer en este caso. Tras la eliminación de alcohol se puede filtrar la composición, en especial para separar partículas o impurezas con un tamaño de grano de más de aproximadamente 20 µm.

- 25 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de modo que los silanos de las fórmulas generales IX, II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de hidrólisis y/o condensación incipiente y/o condensación y/o mezclas de los mismos en disolución acuosa y/o alcohólica. Además, los silanos de las fórmulas generales IX, II, IV, VI, VII u VIII y/o sus productos de condensación, se pueden añadir sucesivamente o como mezcla.

- 30 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en variantes de procedimiento alternativas, según producto deseado. Según un control de procedimiento especialmente ventajoso se dispone agua y ácido, a modo de ejemplo en aproximadamente un 92 % en peso de la mezcla total tras adición de alcoxisilano (hasta un 100 % en peso), se añade aproximadamente un 8 % de alcoxisilano de la fórmula general IX, y en caso dado adicionalmente de las fórmulas II, IV, VI, VII y/u VIII. El valor de pH resultante se debía situar entre 3,5 y 6. Incluyendo el tiempo de dosificación de alcoxisilanos se agita habitualmente durante un intervalo de tiempo de 90 minutos a temperatura elevada, en especial a 55 hasta 70°C, preferentemente entre 60 y 65°C. En caso dado se puede agitar
- 35 adicionalmente una hora más a una temperatura de 65°C. A continuación se separa por destilación aproximadamente un 10 % en peso de mezcla de reacción como mezcla de agua/alcohol. Por regla general se separa por destilación una cantidad que corresponde a la cantidad de ácido y alcoxisilanos añadidos, de modo que la cantidad total remanente puede corresponder aproximadamente a la cantidad original de agua dispuesta. En tanto el contenido en alcohol remanente sea demasiado elevado, se puede añadir de nuevo una cantidad determinada de agua, pudiéndose separar por destilación de nuevo esta cantidad, a continuación, como mezcla de agua/alcohol.

- 40 Según un control de procedimiento alternativo se puede disponer agua y ácido y añadir un silano, al menos dos silanos en dos momentos diferentes, una mezcla de silanos, silanos hidrolizados y/o condensados, a modo de ejemplo como oligómero, co-condensados de silanos y/o co-condensados en bloques.

- 45 De este modo, se puede hacer reaccionar entre sí un aminoalquilalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI en el procedimiento según la invención, o un aminoalquilalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VII, o un aminoalquilalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX, y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VIII, o también adicionalmente, en caso dado, un alcoxisilano de la fórmula II y/o IV.

Para el especialista es evidente que esta enumeración cita solo combinaciones ejemplares, y no se debe considerar concluyente.

- 50 Correspondientemente a un control de procedimiento alternativo según la invención se dispone agua y ácido en una cantidad definida, a continuación se añade con dosificación un alcoxisilano de la fórmula IX, II o IV, o una mezcla de al menos dos de los silanos, y se agita durante un intervalo de tiempo definido, en especial más de aproximadamente 1 hora, incluyendo el tiempo de dosificación, a una temperatura alrededor de 60°C. Tras la adición

de los silanos, el valor de pH se debía situar por debajo de pH 6, en especial a aproximadamente 3,5 hasta 6, en especial alrededor de 4,3. A continuación se puede añadir con dosificación un alcoxisilano de la fórmula VI. Alternativamente, también se puede añadir un silano de la fórmula VI o VII u VIII, o mezclas o co-condensados de al menos dos de los citados silanos. La mezcla de reacción obtenida se puede agitar durante aproximadamente 90 minutos a 60 hasta 70°C, a continuación se separa por destilación habitualmente una mezcla de agua/alcohol, en especial hasta que el peso de la mezcla de reacción corresponde aproximadamente a la cantidad de agua dispuesta originalmente.

También es objeto de la invención el siguiente procedimiento para la obtención de la composición, como también una composición obtenible según este procedimiento, en especial con los siguientes pasos aislados,

- 1) disposición de agua, y en caso dado un ácido o un catalizador, en especial se dispone un 60 a un 95 % en peso de agua, preferentemente alrededor de un 80 a un 95 % en peso, preferentemente en una cantidad tal que el valor de pH se sitúa entre 1 y 6, en especial mediante adición de aproximadamente un 1 a un 5 % en peso, de modo preferente de aproximadamente un 2 % en peso de un ácido,
- 2) calentamiento de la mezcla de agua, y en caso dado un ácido o un catalizador, a una temperatura entre 40 y 100°C, preferentemente entre 50 y 90°C, de modo especialmente preferente alrededor de 55 a 70°C, en especial a aproximadamente 60 hasta 65°C,
- 3) adición de uno o varios silanos de las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y/u VIII o los citados productos de hidrólisis y/o condensación y/o mezclas de los mismos; en especial en un 2 a un 40 % en peso, preferentemente entre un 5 y un 15 % en peso, en especial hasta un 100 % en peso de la mezcla de reacción; el valor de pH se debía mantener en especial entre 1,5 y 6;
- 4) agitación durante un intervalo de tiempo de 40 a 400 minutos, incluyendo la adición de silanos, en especial durante 50 a 240 minutos, preferentemente durante 60 a 200 minutos, de modo especialmente preferente alrededor de 60 a 180 minutos, en especial a la citada temperatura,
- 5) en caso dado nueva adición de uno o varios silanos de las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y/u VIII; en especial un 1 a un 5 % en peso hasta un 100 % en peso de mezcla de reacción, en tanto no se haya ajustado ya a un 100 % en peso en el paso 3);
- 6) en caso dado nueva agitación durante un intervalo de tiempo de 10 a 400 minutos, incluyendo la adición de silanos, en especial durante 10 a 240 minutos, preferentemente durante 20 a 180 minutos, de modo especialmente preferente alrededor de 20 a 160 minutos, en especial a la citada temperatura,
- 7) eliminación de una mezcla de alcohol/agua, en especial mediante destilación, a modo de ejemplo a temperatura elevada y presión reducida, preferentemente hasta que la mezcla de reacción, o bien composición, está sensiblemente exenta de disolventes, a modo de ejemplo hasta que la cantidad remanente de mezcla de reacción corresponde a la cantidad de agua dispuesta en la etapa 1).

El agua en 1), respecto a la mezcla de reacción total, se dispone de modo especialmente preferente en aproximadamente un 90 % en peso, habitualmente se añade un ácido en una cantidad tal que, tras adición del silano o de los silanos de las fórmulas IX, II, IV, VII y/u VIII, el valor de pH se sitúa entre 1 y 6, de modo especialmente preferente entre 1,5 y 6,0. Habitualmente ésta constituye aproximadamente un 0,5 hasta un 1,5 % en peso de mezcla de reacción. Se añaden con dosificación al menos uno o varios de los silanos de las fórmulas IX, II, IV, VII y/u VIII hasta un 100 % en peso de mezcla de reacción. Estos constituyen alrededor de un 9,5 a un 8,5 % en peso de mezcla de reacción. Para el especialista es evidente que las composiciones pueden contener también contenidos en compuestos de silicio claramente menores, y la cantidad de ácido se debe ajustar correspondientemente.

A diferencia del procedimiento del estado de la técnica, los alcoxisilanos substituidos se hidrolizan con un contenido en agua de un 50 a un 95 % en peso, en especial un 65 a un 95 % en peso de agua en los procedimientos citados anteriormente. El contenido en agua se refiere a la cantidad de agua dispuesta o al contenido en agua total en la mezcla de reacción total antes de eliminar alcohol y/o agua de la mezcla. Se puede introducir agua adicional en la mezcla de reacción a partir de ácidos añadidos en medio acuoso, catalizadores, o también a partir de silanos acuosos, o bien sus productos de hidrólisis y/o condensación.

Según una alternativa según la invención, en el procedimiento se emplea al menos un alquilalcoxisilano tris-aminofuncional de la fórmula IX, y al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI. Compuestos especialmente preferentes son tris-AMEO, tris-AMMO y propiltrialcoxisilano, como n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano – por citar algunos ejemplos.

El ajuste del valor de pH de la composición se efectúa por regla general ya en su obtención, de modo que se puede suprimir un ajuste posterior del valor de pH. Como ácidos para el ajuste del valor de pH, en especial como HX, siendo X un resto inorgánico u orgánico, se emplean preferentemente ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, un

gel de sílice ácido, o bien un sol de sílice ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Como soles de sílice entran en consideración en especial Levasil 100S como sol de sílice ácido, pero también ácido silícico precipitado, ácido silícico dispersado. Como catalizador se puede emplear, a modo de ejemplo, n-propilato de circonio u otro catalizador habitual.

5 Por regla general se dispone agua y un ácido y se añaden los silanos de la fórmula general IX, II, IV, VI, VII y/u VIII y/o productos derivados de los mismos, como silanos protonados, productos de hidrólisis, co-condensación y/o condensación, sucesivamente o como mezcla, se hidroliza, y en caso dado se condensa, en especial a un valor de pH entre 1,5 y 6, preferentemente a un valor de pH entre 3,0 y 5,4. Mediante nueva adición de ácido se puede mantener o ajustar el valor de pH durante el procedimiento. En este caso se pueden añadir los silanos de las fórmulas generales IX, II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de hidrólisis, co-condensación, condensación y/o sus mezclas en disolución acuosa y/o alcohólica. Esto se puede efectuar sucesivamente o también en mezcla.

10 En un control de procedimiento en una disolución acuosa/alcohólica, mediante adición de alcohol o una disolución de silano alcohólica se puede llevar a cabo la hidrólisis a un valor de pH por debajo de 12, es decir, también en medio alcalino. A continuación se elimina por completo el alcohol de hidrólisis, y en caso dado alcohol añadido adicionalmente, de la mezcla de reacción. El ajuste del valor de pH se puede efectuar antes o después de la eliminación de alcohol.

15 La adición de una disolución alcohólica al agua dispuesta, acidificada, se puede efectuar en especial del siguiente modo. En primer lugar se mezcla un alcohol, a modo de ejemplo etanol, con un silano de la fórmula IX, II, IV, VI, VII y/u VIII, en caso dado con una pequeña cantidad de agua, y en caso dado un catalizador, o en caso dado un ácido, y tras reacción breve se añade al agua acidificada dispuesta. En tanto el valor de pH no se sitúa en el intervalo deseado, éste se puede modificar mediante adición de más ácido. También tras adición de al menos un silano a la mezcla de reacción se puede añadir igualmente más agua.

Según propiedades de composición deseadas puede ser conveniente añadir cargas inorgánicas ya en el procedimiento, como TiO_2 , SiO_2 , soles de sílice, dispersiones de Aerosil y/o Al_2O_3 .

25 Para la eliminación completa del alcohol de hidrólisis o del alcohol añadido, durante el procedimiento se puede añadir de nuevo agua a la composición, que se separa por destilación con el alcohol por vía azeotrópica, hasta que la composición está sensiblemente exenta de alcohol.

30 Alternativamente se puede disponer un silano acuoso de la fórmula general IX y/o su producto de co-condensación o producto de condensación, a modo de ejemplo un producto de co-condensación de la fórmula IX con VI, hidrolizar a un valor de pH reducido, a modo de ejemplo a 1,0 hasta 4,8, y añadir los silanos de las fórmulas generales II, IV, VII y/u VIII y/o sus productos de condensación por separado o como mezcla, preferentemente se añade al menos un silano de la fórmula VI. Mediante adición de más aminosilano de la fórmula IX, II y/o IV se puede aumentar el valor de pH. Tras adición del último silano se puede hidrolizar por completo la mezcla de reacción bajo agitación a una temperatura entre 30 y 100°C. La hidrólisis en el presente procedimiento se lleva a cabo preferentemente a 40 hasta 100°C, de modo especialmente preferente a 50 hasta 90°C, de modo muy especialmente preferente a 55 hasta 70°C, en especial a aproximadamente 60 hasta 65°C.

Por lo tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de una composición que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-aminofuncionales y sensiblemente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, como también una composición obtenible según este procedimiento,

- 40 1) disponiéndose una disolución acuosa de al menos un silano hidrosoluble de la fórmula general IX, IV y/o VII o sus productos de condensación hidrosolubles, en especial también productos de co-condensación de silanos de la fórmula IX, IV y/o VII entre sí, o con VI y/u VIII, a modo de ejemplo también con soles de sílice, o los productos de hidrólisis hidrosolubles de un silano de la fórmula general VI, en especial el funcionalizado con metilo, se protona, en especial al menos parcialmente, y
- 45 2) añadiéndose en caso dado ácido, en caso dado alcohol, y en caso dado un catalizador, y en caso dado uno o varios silanos de la fórmula general II, IV, VI, VII y/u VIII, o sus productos de hidrólisis y/o condensación y/o mezclas de los mismos, y
- 3) hidrolizándose y eliminándose sensiblemente el alcohol.

50 Según propiedades de composición deseadas puede ser conveniente añadir ya en el procedimiento cargas inorgánicas, como TiO_2 , SiO_2 , soles de sílice, dispersiones de Aerosil y/o Al_2O_3 .

En todas las variantes de procedimiento según la invención, el alcohol ya presente y/o producido en la reacción se elimina sensiblemente, de modo preferente por completo, de la mezcla de reacción. La separación por destilación de

alcohol se lleva a cabo preferentemente bajo presión reducida. La eliminación por destilación de alcohol se lleva a cabo preferentemente hasta que en la cabeza de la columna se ha alcanzado una temperatura que corresponde a la temperatura de ebullición del agua. En tanto el alcohol no se haya podido eliminar sensiblemente por completo, se añade de nuevo agua y se elimina adicionalmente una mezcla de alcohol/agua, en especial por destilación. Este modo de proceder se repite hasta que el alcohol se ha eliminado sensiblemente. Se considera eliminado por completo el alcohol si su contenido se sitúa por debajo de un 4 % en peso, en especial por debajo de un 2 % en peso, preferentemente por debajo de 1, de modo especialmente preferente por debajo de un 0,5 % en peso, por debajo de un 0,1 % en peso o por debajo de un 0,05 % en peso. La composición resultante está sensiblemente exenta de alcohol, es decir, el alcohol añadido en caso dado, como también el alcohol de hidrólisis, se eliminan preferentemente por completo tras la hidrólisis, aproximadamente completa, del sistema de reacción. Por lo tanto, las composiciones que se aplican están sensiblemente exentas de alcoholes libres y/o restos alcoxi si el contenido asciende a menos de un 4 % en peso, en especial menos de un 2 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menos de un 0,5 % en peso, menos de un 0,1 % en peso, o menos de un 0,05 % en peso.

Durante la reacción, el valor de pH se debía situar por debajo de pH 12, en especial entre 1 y 6, a modo de ejemplo entre 1,5 y 6, en especial 3,0 a 5,4, preferentemente 3,5 y 4,8. También tras la eliminación de alcohol de la mezcla de reacción, el valor de pH de la composición se puede situar entre 1,0 y 6, en especial entre 1,5 y 6, preferentemente entre 3,0 y 5,4. Los alcoxisilanos y/o tetraalcoxisilanos empleados, substituidos con restos tris-amino, bis-amino, amino, alquilo, epoxi, polialquilglicolalquilo, 3-glicidoxialquilo, glicidoxialquilo, fluoralkilo, mercapto, ureidoalquilo, alquenilo, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, acriloxialquilo, se presentan preferentemente, en suma, con un contenido de un 5 a un 50 % en peso, en especial con un 5 a un 50 % en peso, preferentemente con un 7,5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente con un 10 a un 30 % en peso, tras eliminación de alcohol, respecto a los alcoxisilanos empleados en la composición.

Las composiciones obtenidas conforme al procedimiento según la invención son estables y claras, o en parte también disoluciones opalescentes a turbias, están sensiblemente exentas de disolventes orgánicos, se pueden diluir con agua en cualquier proporción, no forman sensiblemente alcoholes de hidrólisis en el caso de adición de agua, y poseen un punto de inflamación de más de 63°C, preferentemente de más de 80°C, de modo especialmente preferente de más de 93°C.

Otro objeto de la invención es una composición acuosa, o bien un sistema de silano acuoso que contiene compuestos de silicio sensiblemente hidrosolubles, tris-aminofuncionales, y sensiblemente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, obtenible mediante

- 1) disposición de agua, un ácido, y en caso dado alcohol, y
- 2) reacción de al menos un alcoxisilano tris-aminofuncional de la fórmula IX, en caso dado con al menos un silano de la fórmula general II, IV, VI, VII y/u VIII, o al menos dos de los silanos citados anteriormente, siendo descrito anteriormente el modelo de substitución de los silanos, y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación y/o mezclas de los mismos, en caso dado en una fase acuosa o acuoso/alcohólica o alcohólica,
- 3) hidrólisis, en especial hidrólisis completa, eliminación sensiblemente completa de alcohol, en especial se puede añadir más agua y eliminar como mezcla de agua/alcohol. Este paso se puede repetir hasta que la composición acuosa está sensiblemente exenta de alcohol.

Un objeto de la invención es además un procedimiento para la obtención de una composición que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-aminofuncionales y sensiblemente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, así como una composición obtenible según este procedimiento,

- 1) disponiéndose un disolvente orgánico, en caso dado agua, en caso dado un ácido y/o en caso dado un catalizador, y
- 2) - hidrolizándose, en especial hidrolizándose completamente al menos un tris-aminoalcoxisilano de la fórmula IX, y en caso dado
 - al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado
 - al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado,
 - al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado
 - al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado
 - al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación,

- en especial al menos dos de los alcoxisilanos descritos anteriormente, productos de hidrólisis y/o condensación y/o mezclas de los mismos,
- y eliminándose sensiblemente el alcohol de hidrólisis y el disolvente.

5 Los silanos de las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y/u VIII corresponden a las anteriores definiciones. A modo de ejemplo, en el procedimiento se puede emplear IX con IV, IX con II y VI, IX con VI, IX con VII, IX con VIII o VII, II, IV y VI, u otras combinaciones concebibles.

Como disolvente entra en consideración en especial un alcohol, seleccionado a partir del grupo metanol, etanol, propanol y/o una mezcla de los mismos.

No obstante, también pueden ser disolventes convenientes acetatos, THF, cetonas o hidrocarburos.

10 Según la invención se dispone un alcohol junto con al menos uno de los silanos de las fórmulas generales IX, II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de hidrólisis y/o condensación y/o mezclas de los mismos. A continuación se puede añadir agua y/o ácido. Si se añade solo agua, la hidrólisis se puede efectuar en medio alcalino.

15 El procedimiento se lleva a cabo preferentemente de modo que se dispone un alcohol, y en caso dado agua, se añade al menos un tris-aminoalcoxisilano de la fórmula general IX y/o su producto de condensación, y se hidroliza, así como se condensa en caso dado. La mezcla de reacción se alcaliniza mediante la adición de tris-aminoalcoxisilano de la fórmula general IX. Según la invención se emplea al menos un tris-aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IX y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI.

20 Si se dispone alcohol, y en caso dado agua, y en caso dado un ácido, se añade un tris-aminoalcoxisilano de la fórmula general IX y/o su producto de condensación, y se hidroliza, así como se condensa en caso dado. A continuación se añade preferentemente al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula VI, y en caso dado al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV, en caso dado al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII, y en caso dado al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII y/o sus productos de condensación, sucesivamente o como mezcla. La hidrólisis se efectúa en este caso en medio alcalino, el valor de pH se sitúa preferentemente por debajo de 12.

25 La adición de silanos de la fórmula general IX, II, IV, VI, VII u VIII y/o productos derivados de los mismos, como productos de hidrólisis y/o condensación, como productos de co-condensación, se puede efectuar sucesivamente o como mezcla. Del mismo modo, la adición de silanos de las fórmulas generales IX, II, IV, VI, VII y/u VIII y/o sus productos de condensación se pueden efectuar en disolución acuosa y/o alcohólica. En caso necesario, durante el procedimiento se puede añadir al menos una carga inorgánica, como dióxido de titanio, dióxido de silicio, soles de sílice, una dispersión de Aerosil u óxido de aluminio. Si antes o durante la hidrólisis no se puede añadir ácido, el valor de pH se puede alcalinizar, en especial se puede situar por debajo de 12. La reacción se puede llevar a cabo a 30-100°C, preferentemente entre 55 y 80°C. Tras la hidrólisis, y en caso dado una vez efectuada la condensación, el valor de pH se puede ajustar a un valor entre 1,0 y 7,0. Esto se efectúa mediante adición de un ácido.

35 En todos los procedimientos, el disolvente y el alcohol producido en la reacción se pueden eliminar por destilación de la mezcla de reacción. La separación por destilación de disolvente y/o de alcohol se lleva a cabo preferentemente bajo presión reducida. La eliminación por destilación se lleva a cabo preferentemente hasta que en la cabeza de la columna se ha alcanzado una temperatura que corresponde a la temperatura de ebullición del agua. En tanto el alcohol y/o el disolvente no hayan podido eliminar sensiblemente por completo, se añade de nuevo agua, y se elimina adicionalmente una mezcla de disolvente/agua, o bien alcohol/agua, en especial por destilación. Este modo de proceder se repite hasta que el alcohol se ha eliminado sensiblemente.

La composición resultante está sensiblemente exenta de disolventes de modo correspondiente a la anterior definición.

45 También es objeto de la invención el empleo de una composición según la invención en mezclas con otras composiciones basadas en silano, la mezcla comprende en especial una composición que contiene compuestos de silicio tris-aminofuncionales junto con una composición basada en silano a base de silanos alquil-, alquenil-, aril-, epoxi-, dihidroxialquil-, bis-aminoalquil-, aminoalquil-, polialquilglicolalquil-, halogenalquil-, mercaptoalquil-, sulfanalquil-, ureidoalquil-, acriloxialquil-funcionales y/o tetraalcoxi-funcionales, y/o sus mezclas. La adición de la composición según la invención en una mezcla con un silano adicional reduce en especial la temperatura de endurecimiento, manteniéndose o mejorándose preferentemente las propiedades de rechazo del silano adicional.

50 Por consiguiente, es objeto de la invención el empleo de una composición según la invención o una mezcla para la hidrofobización, como protección anticorrosiva, como agente adhesivo, como imprimador, para la solidificación de

rocas, para la obtención de capas barrera y/u oleofobización de superficies de sustratos. El empleo se puede extender también a que las composiciones o mezclas endurecidas forman una capa, que permite una desmoldeo más fácil de modelos de colada. Por consiguiente, también es objeto de la invención el empleo como agente auxiliar de desmoldeo.

- 5 Del mismo modo se pueden emplear composiciones según la invención, o bien mezclas correspondientes, para la generación de revestimientos de acción biocida, fungicida y/o virucida.

10 Las composiciones y/o mezclas según la invención se pueden emplear para la hidrofobización de superficies de sustratos o sustratos, a modo de ejemplo con funciones hidroxilo libres. Mediante la reticulación con las funciones hidroxilo y/o a través de una posible formación de complejo y/o reacción de funciones amino, se consigue una alta resistencia de la capa aplicada sobre las superficies de sustratos. Las composiciones y/o mezclas se pueden emplear generalmente para el tratamiento o la modificación de sustratos y/o superficies de sustratos, en especial para la formación de capas barrera sobre superficies de sustrato y/o para la solidificación de rocas. La composición (las composiciones) o las mezclas se emplean preferentemente para la hidrofobización de superficies metálicas o superficies metálicas tratadas previamente (cromitadas, cromatadas, Zn-fosfatadas, fosfatadas, eloxadas), como por ejemplo cinc, acero refinado, aluminio, acero, titanio, magnesio, aleaciones, de superficies vítreas, materiales orgánicos, como superficies de material sintético o en especial de fibras naturales, como por ejemplo papel, cartón, algodón o madera, de superficies minerales, como hormigón, ladrillos, piedra arenisca, yeso, así como otras superficies inorgánicas. Si las composiciones se basan en compuestos de silicio que contienen fluorsilanos, en forma de co-condensados o en la mezcla, también se pueden conseguir propiedades oleóforas y anti-graffiti, o propiedades anti-huellas dactilares. Otros campos de aplicación se dan en la imprimación de superficies, de vidrio, metal, superficies minerales, como hormigón, mortero, suelos de piedra o piedra arenisca, porcelana, asfalto, para el revestimiento de tubos, como tubos de piedra, para la hermetización de suelos, para el revestimiento de moldes de colada, en especial para el revestimiento interno y más fácil desmoldeabilidad, o materiales orgánicos, en especial de fibras naturales, como por ejemplo papel, cartón, algodón o madera. A modo de ejemplo, mediante la imprimación de superficies metálicas se puede conseguir una adherencia mejorada, y con ella, entre otras cosas, una mayor protección anticorrosiva. Son ejemplos de superficies tratadas o modificadas componentes electrónicos, piezas de carrocería de automóviles, así como otros sustratos apropiados, conocidos por el especialista.

20 Mediante la imprimación, a modo de ejemplo, de superficies metálicas, se puede alcanzar una mayor adherencia de la capa cubriente, y con ella también una mayor protección anticorrosiva. Las composiciones pueden contener además las composiciones pueden contener mezclas también para la imprimación o el sellado, o bien como capa barrera de superficies metálicas tratadas. En este caso se pueden tratar o modificar superficies metálicas fosfatadas, cromitadas, cromatadas, o también sometidas a otro tipo de tratamiento previo. Además, las superficies tratadas de este modo se pueden revestir ventajosamente con esmaltes pulverulentos, esmaltes líquidos de 2 componentes, o bien esmaltes líquidos de 1 componente.

35 De manera ejemplar, pero no concluyente, se debe citar como vidrios tratados o modificados partes de fachadas de vidrio, ventanas, lunas de automóviles, fibras de vidrio, vidrios ópticos, lentes. Además, las composiciones según la invención se pueden emplear ventajosamente también como componente para esmaltes líquidos o esmaltes pulverulentos, o bien como componente en un esmalte líquido o esmalte pulverulento.

40 Las composiciones y/o mezclas según la invención se pueden aplicar o introducir en los sustratos mediante rodadura, extensión, pulverización, extrusión, amasado, mezclado, agitación u otros métodos de uso común para el especialista.

45 Las composiciones acuosas se pueden emplear además para la solidificación de rocas en la explotación petrolífera, a modo de ejemplo en la obtención de componentes acabados de hormigón y/o mortero, como tubos, etc., o en formulaciones acuosas de esmalte o resina, o dispersiones de esmaltes, o generalmente en dispersiones. De este modo, la composición acuosa se puede aplicar también como adición en morteros, suelos de piedra, o también en los productos endurecidos, para el sellado de la superficie. Según otra posibilidad de aplicación, las composiciones según la invención se pueden modificar adicionalmente en sus propiedades, en especial mediante adición de aditivos y/o cargas. A modo de ejemplo, mediante adición de un agente auxiliar de humectación se puede conseguir una distribución mejorada en una superficie. Mediante adición de catalizadores, a modo de ejemplo n-propilano de circonio, o una modificación del valor de pH puede acelerar el endurecimiento de la composición acabada.

50 También es objeto de la invención el empleo de una composición o mezcla como sistema sol-gel, o como un sistema sensiblemente exento de sol-gel, para la obtención de al menos una capa al menos parcial, preferentemente una capa, o bien revestimiento permeable, en especial una capa endurecida, sobre un sustrato orgánico y/o inorgánico y/o material compuesto orgánico-inorgánico para la protección ante corrosión y/o radiación UV.

También son objeto de la invención revestimientos en sustratos o sobre superficies de sustratos, como superficies metálicas o de aleaciones, en especial sobre superficies metálicas cromatadas, fosfatadas o cromitadas, mediante endurecimiento de una composición o mezcla con un sustrato o sobre un sustrato según una de las reivindicaciones 1 a 14.

- 5 También son objeto de la invención productos revestidos o solidificados, que son obtenibles mediante empleo, y en especial endurecimiento de la composición y/o mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 14 con un sustrato o sobre un sustrato.

10 En este caso se deben citar como sustratos en especial – pero no exclusivamente: vidrios revestidos, como vidrios basados en silicato, a modo de ejemplo lunas de automóvil, lentes, vidrios de laboratorio, etc., o vidrio acrílico revestido, metales protegidos ante corrosión, aleaciones o sustratos minerales protegidos ante corrosión, como mortero, o los citados materiales inorgánicos, en especial productos de fibras naturales tratadas o revestidas. Son ejemplos a tal efecto armaduras tratadas con la composición, que se revisten con la composición antes de su empleo en hormigón. Además, también se puede mezclar una mezcla de hormigón aún no endurecida con una composición según la invención, elaborar, y endurecer y a continuación. En este caso se debe
15 procurar que la composición siga siendo susceptible de elaboración, a modo de ejemplo mediante selección del valor de pH correcto, u otros parámetros. De este modo se puede obtener, a modo de ejemplo, hormigón hidrófobo, resistente a corrosión, o productos de hormigón, como tubos de desagüe o componentes acabados para edificios. El hormigón tratado de este modo presenta una resistencia a la corrosión claramente mayor frente a influencias medioambientales.

- 20 La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos

Ejemplos

Investigaciones analíticas

Residuo

Se determina el contenido en producto sólido de sistemas de silano acuosos como sigue:

- 25 se pesa 1 g de muestra en una cápsula de porcelana, y se seca a 105°C hasta constancia de peso en estufa.

Contenido en SiO₂

30 Se mezcla 1,0 a 5,0 g de muestra en un vaso de precipitados de 400 ml con un comprimido Kjeldahl y 20 ml de ácido sulfúrico, y se calienta lentamente en primer lugar. En este caso se cubre el vaso de precipitados con un vidrio de reloj. La temperatura se aumenta hasta que el ácido sulfúrico desprende humo con intensidad y todos los componentes orgánicos se han destruido, y la disolución permanece transparente y clara. La disolución disgregada fría se diluye con agua destilada a aproximadamente 200 ml y se lleva a ebullición brevemente (se deja fluir agua al borde del vaso de precipitados bajo el ácido). El residuo se filtra a través de un filtro de banda blanca y se lava con agua caliente, hasta que el agua de lavado muestra un valor de pH de > 4 (papel pH). El filtro se seca en un crisol de platino, se incinera y se calcina 1 hora a 800°C en la mufla. Tras pesada se ahuma el residuo con ácido fluorhídrico,
35 se calcina el crisol por medio de un quemador soplante, y en caso dado se calcina de nuevo a 800°C y se pesa tras el enfriamiento. La diferencia de ambas pesadas corresponde al contenido en SiO₂.

Valoración: $D \times 100/E = \% \text{ en peso de SiO}_2$

D = diferencia de peso antes y tras desfluoración en mg

100 = conversión a %

- 40 E = pesada en mg

Determinación del contenido libre en metanol y etanol:

la determinación de alcohol se llevó a cabo por medio de GC.

ES 2 589 381 T3

Columna: RTX 200 (60 m)

Programa de temperatura: 90-10-25-240-0

Detector: FID

Cantidad de inyección: 1,0 µl

5 Patrón interno: 2-butanol

Silanos y sistemas de silano empleados:

Nombre comercial	Descripción de producto	Fabricante
Dynasylan® Hydrosil 2926	Oligómero de siloxano acuoso epoxifuncional, exento de alcohol	Evonik Degussa
Dynasylan® F 8261	Tridecafluorooctiltrióxidosilano	Evonik Degussa
Dynasylan® SIVO 110	Formulación de silano acuosa, exenta de VOC	Evonik Degussa
Dynasylan® 1124	Bis-[trimetoxisililpropil]amina	Evonik Degussa
	(Bis-AMMO)	
Dynasylan® 1122	Bis-[trióxidosililpropil]amina (bis-AMEO)	Evonik Degussa
Dynasylan® MTES	Metiltrióxidosilano	Evonik Degussa
Dynasylan® F 8815	Agente de revestimiento hidrófobo/oleófobo acuoso con funcionalidad fluoralquilo	Evonik Degussa
TYZOR NPZ	n-propilato de circonio	Du Pont
Levasil 100S/45%	Sol de sílice acuoso, tamaño de partícula 100 nm, pH = 4; conc. 45 %	H.C. Starck GmbH
Dynasylan® AMMO	3-aminopropiltrimetoxisilano	Evonik Degussa
Dynasylan® AMEO	3-aminopropiltrióxidosilano	Evonik Degussa
Dynasylan® GLYMO	3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	Evonik Degussa
Dynasylan® PTMO	Propiltrimetoxisilano	Evonik Degussa
Dynasylan® VTMO	Viniltrimetoxisilano	Evonik Degussa
	N-formil-3-amino-propiltrióxidosilano (trióxidosililpropilformamida)	
	Tris-[trimetoxisililpropil]amina (tris-AMMO)	

Ejemplo de síntesis 1

5 En un aparato de agitación de 1 l, con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 400,0 g de agua, 3,5 g de ácido fórmico (conc. HCOOH 85 %). La disolución se calentó a 60°C. A través del dispositivo de dosificación se añadieron con dosificación 32,0 g de tris-AMMO. El valor de pH debía ascender aproximadamente a 4,3. Se agitó durante 90 minutos (tiempo de dosificación incluido) a 60°C. A continuación se agitó 1 hora a 65°C y seguidamente se separó por destilación a 130 hasta 200 mbar 35,5 g de una mezcla de alcohol/agua. La pesada del residuo ascendía a 400 g. El producto se filtró a temperatura ambiente a través de una placa de filtración Seitz T-900.

10 La disolución obtenida era clara y ligeramente rojiza.

Analítica respecto al ejemplo 1:

residuo anhidro: 6,6 % (w/w)

contenido en SiO₂: 5,5 % (w/w)

metanol libre: 0,3 %

15 Ejemplo de síntesis 2

20 En una instalación de agitación de 1 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 400,0 g de agua, 4,8 g de ácido fórmico (conc. HCOOH 85 %). La disolución se calentó a 60°C. A través del dispositivo de dosificación se añadió con dosificación una mezcla de 16,0 g de bis-AMMO y 16,0 g de tris-AMMO. El valor de pH ascendía aproximadamente a 4,3. Se agitó durante 90 minutos (tiempo de dosificación incluido) a 60°C. A continuación se agitó 1 hora a 65°C. Se separó por destilación a 130 hasta 200 mbar 36,8 g de una mezcla de alcohol/agua. La pesada del residuo ascendía a 400 g. El producto se filtró a temperatura ambiente a través de una placa de filtración Seitz T-950. Se obtuvo un líquido claro, naranja-rojizo.

Analítica respecto al ejemplo 2:

residuo anhidro: 5,7 % (w/w)

25 contenido en SiO₂: 2,8 % (w/w)

metanol libre: 0,2 %

Ejemplo de síntesis 3

30 En una instalación de laboratorio de 1 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 400,0 g de agua, 3,5 g de ácido fórmico (conc. HCOOH 85 %). La disolución se calentó a 60°C. A través del dispositivo de dosificación se añadieron con dosificación 32,0 g de tris-AMMO. El valor de pH ascendía aproximadamente a 4,3. Se agitó durante 60 minutos, incluyendo el tiempo de dosificación, a 60°C. A continuación se añadieron con dosificación 12 g de PTMO. La mezcla se agitó 90 minutos más a 65°C. A continuación se separaron por destilación 47,5 g de una mezcla de alcohol/agua a 130 hasta 200 mbar. El producto obtenido se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-900, y se obtuvo un líquido claro, ligeramente rojizo.

35 Analítica respecto al ejemplo 3:

residuo anhidro: 7,2 % (w/w)

contenido en SiO₂: 3,5 % (w/w)

metanol libre: 1,1 %

Ejemplos técnicos de aplicación

40 1. Métodos

1.1 Revestimiento de placas de vidrio tratadas con chorro de arena

5 Se debe procurar que las superficies se limpien antes de la aplicación, y sobre todo que estén exentas de grasa. Tratamiento previo de la superficie de vidrio (tamaño de las placas de vidrio 0,07 m x 0,15 m): las placas de vidrio se desengrasaron mediante inmersión de 5 minutos en una disolución caliente a 60°C de Ridoline C-72 al 1 %, a continuación se aclararon bajo agua corriente completamente desalinizada, se sumergieron brevemente en una disolución de H₂SO₄ al 0,2 %, y se aclararon minuciosamente con agua completamente desalinizada. La superficie de vidrio se secó a continuación con un pañuelo de papel.

10 Los sistemas de los ejemplos se aplicaron sobre la superficie tratada con chorro de arena mediante limpieza con un pañuelo de papel impregnado. Los revestimientos producidos de este modo se endurecieron a continuación al menos 12 horas a temperatura ambiente.

1.2 Medida del ángulo marginal estático

La determinación del ángulo marginal estático se efectúa mediante una medida múltiple con el aparato de medida del ángulo de contacto G-15 de la firma KRÜSS, en ajuste a DIN EN 828. Para el examen de las propiedades hidrófobas se midió el ángulo marginal estático (RW) con agua completamente desalinizada.

15 1.3 Determinación de la estabilidad a lavado y abrasión en ajuste a DIN 53778

Las placas de vidrio revestidas se examinaron en ajuste a DIN 53778 con el aparato de control de lavabilidad y abrasión modelo 494, con isopropanol como disolución de lavado.

1.4 Examen de la estabilidad en UV en ajuste a DIN EN ISO 4892-3:

20 El aparato empleado para exposición rápida a la intemperie (QUV-se) procede de la firma Q-Panel, y corresponde a los requisitos de DIN EN ISO 4892-3. La intensidad de radiación sobre la superficie de las placas de vidrio ascendía a 0,92 W/m² a 340 nm.

Un ciclo de exposición a la intemperie comprende en total 8 horas:

4 horas de ciclos de irradiación a 60°C, a continuación

3 horas 55 minutos de ciclo de agua de condensación a 45°C, y

25 5 minutos de ciclo de riego por aspersion

Después de 161 h, 638 h y 1595 horas respectivamente se determinó el ángulo marginal estático con agua completamente desalinizada según 1.2.

Ejemplo de aplicación 1.5

30 Se mezclaron 12,5 g de producto del ejemplo de síntesis 1 con 0,5 g de producto acuoso Dynasylan® F 8815. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada, tratada con chorro de arena (tamaño = 8 x 15 cm). Los revestimientos producidos de este modo se secaron durante 2 días a temperatura ambiente.

Ejemplo de aplicación 1.6

35 Se mezclaron 15,0 g de producto del ejemplo de síntesis 1 con 3,0 g de producto acuoso Dynasylan® F 8815. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada, tratada con chorro de arena (tamaño = 8 x 15 cm). Los revestimientos producidos de este modo se secaron durante 2 días a temperatura ambiente.

Tabla 1

Resultados de estabilidad a lavado y abrasión en ajuste a DIN 53778			
Ejemplo de aplicación	RW H ₂ O [°]	1000 ciclos	2000 ciclos
1.5	128	127	120
1.6	136	135	127

Tabla 2

Resultados de estabilidad en UV				
Ejemplo de aplicación	0 h (sin carga)	161 h	638 h	1595 h
1.5	128	102	91	68
1.6	135	124	125	129

5 Los ángulos de contacto muestran excelentes propiedades hidrófobas de estos revestimientos tras carga por abrasión y UV. El ensayo se aprobó en este caso.

2. Revestimiento de placas de acero refinado pulidas

2.1 Descripción de placas de acero refinado empleadas

10 Chapas de acero según A.F.E.R.A. 4001 de la aleación 1.4301, picadas longitudinalmente a Ra 0,05-0,4 µ, Rz < 4 µ. Tamaño = 200x50x2 mm, procedencia Rocholl GmbH.

2.2 Limpieza de las placas de acero refinado

15 Se mezclaron 10,0 g de Ridolione C-72 con agua completamente desalinizada, y se calentaron a 60°C. Bajo agitación se sumergieron las bandas de acero refinado durante 30 segundos, a continuación se aclararon bajo agua corriente completamente desalinizada, y se sumergieron brevemente en una disolución de H₂SO₄ al 0,2 %, se aclararon con agua completamente desalinizada y se secaron con un pañuelo de papel.

2.3 Valoración de las superficies de acero revestidas tras ensayos de carga

20 Valoración visual del revestimiento tras aplicación de agua destilada, limpiador al vinagre (Frosch Essigreiniger), mostaza (mostaza Lowënsenf extra picante) y un limpiador de horno (limpiador de horno y grill Sidol). A tal efecto se cubre el sustrato con los medios de medida en áreas circulares de aproximadamente 3 cm de tamaño. Después de una hora se aclaró el medio de ensayo agua, y se valoró ópticamente la superficie de sustrato.

(-) = capa destruída, o bien desprendida

(0) = capa presente, pero ligeramente atacada

(+) = capa inalterada

2.3 Revestimiento de la superficie de acero refinado

Se revistió con la formulación en $\frac{3}{4}$ una superficie de acero refinado picada longitudinalmente. Se revistió respectivamente una placa mediante limpieza. El revestimiento se efectuó con un pañuelo de algodón impregnado con la formulación, en el que se extendió la formulación sobre la superficie de acero refinado. El endurecimiento se efectuó a temperatura ambiente.

5 Tabla 3

Resultados del control de dureza al lápiz, de resistencia a cocción de ejemplos de síntesis seleccionados de revestimientos transparentes homogéneos sobre superficies de acero refinado picadas longitudinalmente						
Revestimiento del ejemplo de síntesis	Ensayo de cocción	Dureza al lápiz	1 h de ensayo limpiador Hac	1 h H ₂ O a Rt	1 h mostaza	1 h limpiador de horno
1			+	+	+	+
2			+	+	+	+

Valoración:

Valoración visual del revestimiento tras limpiador al vinagre y ensayo con agua

(-) = capa destruída, o bien desprendida

10 (0) = capa presente, pero ligeramente atacada

(+) = capa inalterada

Ejemplo de aplicación 2.4

15 Se mezclaron 12,5 g de producto del ejemplo de síntesis 1 con 0,5 g de producto acuoso Dynasytan® F 8815. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada, picada longitudinalmente (tamaño = 8 200 x50x2 mm). Los revestimientos producidos de este modo se secaron durante 2 días a temperatura ambiente.

Ejemplo de aplicación 2.5

20 Se mezclaron 12,5 g de producto del ejemplo 2 con 0,5 g de producto acuoso Dynasytan® F 8815. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada, picada longitudinalmente (tamaño = 8 200 x50x2 mm). Los revestimientos producidos de este modo se secaron durante 2 días a temperatura ambiente.

Tabla 4

Resultados del control de dureza al lápiz, de resistencia a cocción de ejemplos de síntesis seleccionados de revestimientos transparentes homogéneos sobre superficies de acero refinado pulidas						
Ejemplo de aplicación	Ensayo de cocción	Dureza al lápiz	1 h de ensayo limpiador Hac	1 h H ₂ O a Rt	1 h mostaza	1 h limpiador de horno
2.4			+	+	+	+
2.5			+	+	+	+

Valoración:

5 Valoración visual del revestimiento tras aplicación de agua destilada, limpiador al vinagre (Frosch Essigreiniger), mostaza (mostaza Lowënsenf extra picante) y un limpiador de horno (limpiador de horno y grill Sidol). A tal efecto se cubre el sustrato con los medios de medida en áreas circulares de aproximadamente 3 cm de tamaño. Después de una hora se aclaró el medio de ensayo agua, y se valoró ópticamente la superficie de sustrato.

(-) = capa destruída, o bien desprendida

(0) = capa presente, pero ligeramente atacada

(+) = capa inalterada

10 3. Reducción de la temperatura de reticulación de una mezcla de Dynasytan® SIVO 110 / SIVO 112 sobre una superficie de acero refinado pulida

Ejemplo de aplicación 3.1

15 Se mezclaron 20,0 g de producto del ejemplo de síntesis 1 con 10,0 g de producto acuoso Dynasytan® SIVO 112, 10,0 g de Dynasytan® SIVO 110 y 40,0 g de agua completamente desalinizada. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada pulida (tamaño = 8 200 x50x2 mm). Los revestimientos producidos de este modo se secaron durante 10 minutos a 120°C.

Ejemplo comparativo 3.2

20 Se mezclaron 10,0 g de Dynasytan® SIVO 110 con 10,0 g de producto acuoso Dynasytan® SIVO 112 y 20,0 g de agua completamente desalinizada. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada pulida (tamaño = 8 200 x50x2 mm). El revestimiento producido de este modo se secó durante 10 minutos a 120°C.

Ejemplo comparativo 3.3

25 Se mezclaron 10,0 g de Dynasytan® SIVO 110 con 10,0 g de producto acuoso Dynasytan® SIVO 112 y 20,0 g de agua completamente desalinizada. La mezcla se aplicó con un pañuelo de papel impregnado sobre una placa de vidrio depurada pulida (tamaño = 8 200 x50x2 mm). El revestimiento producido de este modo se secó durante 10 minutos a 220°C.

Tabla 5

Resultado						
Formulación	Ensayo de cocción	Dureza al lápiz	1 h de ensayo limpiador Hac	1 h H ₂ O a Rt	1 h mostaza	1 h limpiador de horno
Ejemplo de aplicación 3.1			+	+	+	+
Ejemplo comparativo 3.2			-	+	-	-
Ejemplo comparativo 3.3			-	+	-	-

Valoración visual del revestimiento tras limpiador al vinagre y ensayo con agua

30 (-) = capa destruída, o bien desprendida

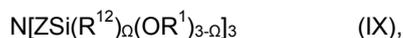
(0) = capa presente, pero ligeramente atacada

(+) = capa inalterada

REIVINDICACIONES

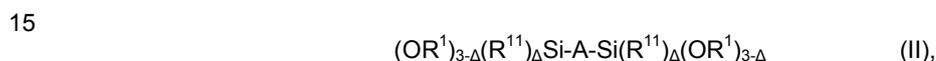
1.- Procedimiento para la obtención de una composición que contiene esencialmente compuestos de silicio hidrosolubles, tris-sililados aminofuncionales, sensiblemente exentos de grupos alcoxi, agua, y en caso dado un ácido,

- 5 - al hidrolizarse al menos un aminoalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX



10 con Z, independientemente para un resto alquileo bivalente, en especial de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, o $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, donde R^{12} corresponde a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, y donde, independientemente, Ω es = 0 o 1 y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II

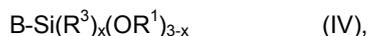


con A para un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

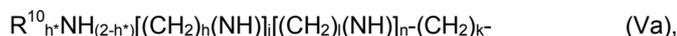


25 donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2, R^{11} corresponde a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, o un resto arilo, con Δ = 0 o 1 y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

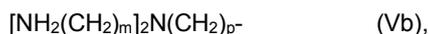
- al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



30 con x = 0 o 1, correspondiendo R^3 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, y B a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



35 donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ o 2 , $j = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq k \leq 6$ y R^{10} corresponde a un resto bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



40 siendo $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$ y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



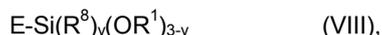
45 con y = 0 o 1, correspondiendo C a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, R^5 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono y/o resto arilo, y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII



50 con u = 0 o 1, correspondiendo D a un resto 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o polialquilglicol-3-propilo, R^7 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, o resto arilo y/o sus productos de hidrólisis y/o condensación, y en caso dado

- 55 - al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



con v = 0 o 1, correspondiendo R^8 a un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 4 átomos de

- 5 carbono, E a un resto $R^{8^*}-Y_m-(CH_2)_s-$, correspondiendo R^{8^*} a un resto alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 9 átomos de carbono, o a un resto arilo mono-, oligo- o perfluorado, correspondiendo además Y a un resto CH_2 , O, arilo o S, y siendo $m = 0$ o 1 y $s = 0$ o 2 , o un resto vinilo, alilo, isopropenilo, resto mercaptoalquilo, resto sulfanalquilo, resto ureidoalquilo, un resto acriloxialquilo o un resto alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, sus productos de hidrólisis y/o condensación, y/o en caso dado
- 10 - una mezcla de al menos dos de los alcoxisilanos, productos de hidrólisis y/o condensación citados anteriormente,
- y correspondiendo R^1 , de modo independiente entre sí, respectivamente en las fórmulas IX, II, IV, VI, VII y/o VIII, a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 4 átomos de carbono;
- en presencia de agua y en caso dado en presencia de un ácido, y en caso dado bajo alimentación y/o adición de alcohol y/o un catalizador, y al eliminarse sensiblemente el alcohol.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se hidroliza completamente de modo sensible, en especial se co-condensa al menos parcialmente.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el valor de pH durante la hidrólisis se sitúa por debajo de 12, en especial entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 9, de modo especialmente preferente entre 1 y 6.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea al menos un aminoalquilalcoxisilano tris-sililado de la fórmula IX y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se añade agua y se elimina una mezcla de alcohol/agua hasta que la composición está sensiblemente exenta de alcoholes.
- 6.- Composición obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7.- Revestimientos en sustratos o en superficies de sustratos, como superficies metálicas o de aleaciones, en especial en superficies metálicas cromatadas, fosfatadas o cromitadas, mediante endurecimiento de una composición según la reivindicación 6 con un sustrato o sobre un sustrato.
- 8.- Productos revestidos o solificados, que son obtenibles mediante empleo, y en especial endurecimiento de la composición y/o mezclas según la reivindicación 6 con un sustrato o sobre un sustrato.
- 9.- Empleo de una composición según la reivindicación 6 en mezclas con composiciones basadas en silano.
- 30 10.- Empleo de una composición según la reivindicación 6 o una mezcla según la reivindicación 9 para la modificación y/o para el tratamiento de sustratos y/o superficies de sustratos, en especial para la formación de una capa barrera sobre sustratos y/o superficies de sustratos, para la generación de revestimientos de acción biocida, fungicida y/o virucida, como agente auxiliar desmoldeante, como agente adhesivo, como imprimador y/o para la solidificación de rocas, así como a modo de componente, o bien integrante para, o bien en esmalte líquido o
- 35 esmalte pulverulento.
- 40 11.- Empleo de una composición según la reivindicación 10 para la obtención de al menos una capa al menos parcial, en especial una capa endurecida, sobre un sustrato orgánico y/o inorgánico y/o material compuesto orgánico y/o inorgánico, para la protección ante corrosión o radiación UV, basada en una composición según la reivindicación 6 o una mezcla según la reivindicación 9 como sistema sol-gel, y/o basada en una composición sensiblemente exenta de sol-gel según la reivindicación 6, o una mezcla exenta de sol-gel según la reivindicación 9.