

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 948**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014 PCT/IB2014/062916**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014 E 14759294 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3019562**

54 Título: **Composiciones de conservación de madera**

30 Prioridad:

09.07.2013 IT MI20131149

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

18.12.2017

73 Titular/es:

**RENNER ITALIA S.P.A. (100.0%)
Via Ronchi Inferiore 34
40061 Minerbio (BO), IT**

72 Inventor/es:

**BERGAMONTI, LAURA;
CHIAPPINI, ELISABETTA;
PREDIERI, GIOVANNI;
PALANTI, SABRINA y
MAISTRELLO, LARA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 646 948 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

Composiciones de conservación de madera

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con a una composición conservante que comprende un polímero de poliamidoamina disuelto o dispersado en un solvente acuoso y/o en un solvente orgánico, y su uso para recubrir madera, papel, piedra y materiales de construcción litoides (por ejemplo travertino, piedras calcáreas, etc.) La composición conservante, que puede contemplar la adición de cationes metálicos o nanopartículas metálicas o ácido bórico, tiene propiedades biocidas (antifúngica, antiinsecto, antibacteriana, antimoho) y permiten al material al que se aplican estar protegido y consolidado.

15 Antecedentes de la invención

Tratamientos para madera, papel y otras superficies destinadas para uso interior y exterior existen en el mercado. En particular, el recubrimiento de madera se realiza con el propósito de proteger el material contra el deterioro (especialmente en el caso de uso exterior) para consolidarlo y prevenir ataques de insectos, bacterias, moho, hongos, etc.

20 Varias composiciones de recubrimiento son conocidas en la técnica. Por ejemplo, el documento EP2325221A1 divulga composiciones acuosas que contienen resinas epoxi adecuadas para tratar materiales porosos; el documento WO2010/045657A1 divulga un recubrimiento de iniciador resistente a la corrosión que contiene una o más resinas no acuosas; el documento US2006/252849A1 describe una formulación antifúngica que comprende una resina de película y un compuesto que tiene actividad antifúngica en una proporción de volumen específico, siendo dicha formulación particularmente adecuada para tratar materiales de construcción. Finalmente, la solicitud de patente WO02/04133A2 divulga una composición que comprende un componente hidrosoluble reticulable, tal como resinas de poli(amido) amina-epihalohidrina, un polímero formador de película y un componente adicional que confiere a la composición propiedades de humedad/barrera para el tratamiento de superficies, por ejemplo para tratar madera.

Los conservantes de madera en el mercado contra agentes de biodeterioro comprenden formulaciones que contienen compuestos azoicos, sales de cobre, carbamatos y boratos en solventes acuosos u orgánicos. Las formulaciones actualmente en el mercado y validadas de acuerdo con la Biocidal Products Directive 98/08/ EC se pueden clasificar en:

Productos con un solo biocida (fungicida o insecticida)

40 Combinación de insecticida y fungicida

Combinación de dos fungicidas, que incluye uno de amplio espectro

Combinación de dos fungicidas de amplio espectro (efecto sinérgico)

45 Combinación de tres o cuatro biocidas para usar en las clases de uso 3 y 4 (EN 335: 2013) que representan productos para uso profesional.

La aplicación de estos productos se puede realizar tanto por impregnación profunda como por tratamiento superficial de acuerdo con el propósito para el que se destina el artículo de madera.

50 Las poliamidoaminas (PAAs) son polímeros caracterizados por la presencia de grupos amida y grupos amino terciarios distribuidos regularmente a lo largo de la cadena macromolecular. Las poliamidoaminas (PAAs) se obtienen por poliadición de monoaminas o diaminas primarias y secundarias con bis-acrilamidas. El mecanismo de adición de la amina al doble enlace es la adición 1-4 nucleofílica al compuesto de carbonilo insaturado α,β : el nitrógeno está unido al carbono β en el grupo activador, mientras que el hidrógeno migra al carbono α . Los solventes usados en la reacción son agua y alcoholes. La reacción tiene lugar a temperatura ambiente, sin catalizadores y solo si las aminas no están protonadas. Si las aminas llevan grupos funcionales (grupos hidroxilo, carboxilo) que no interfieren con el procedimiento de poliadición, se pueden agregar como sustituyentes laterales. Los polímeros que contienen aminas terciarias se usan comúnmente en la industria en diversas aplicaciones tanto como materiales y como reactivos. Se usan comúnmente en farmacología (preventivo contra la silicosis, anti-heparina, sistemas para la liberación de medicamentos).

Las soluciones de PAA son claras y no muy viscosas; después del secado, asumen una apariencia fibrosa. La mayoría de los PAAs son completamente solubles en agua y alcoholes; algunos pueden ser solubles en otros solventes orgánicos (CHCl_3 , DMSO).

La viscosidad en solventes orgánicos o medios acuosos generalmente está comprendida entre 0.15 y 1.0 dl/g.

Muchas poliamidoaminas forman complejos con iones de metales pesados (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Una condición necesaria es la presencia de al menos dos funcionalidades de amina por unidad repetitiva separadas por no más de tres grupos metileno. A medida que los terminales numéricos del anillo quelante aumentan, la estabilidad del complejo disminuye.

En la síntesis de PAAs a partir de dos monómeros en una relación estequiométrica, los grupos terminales de la cadena pueden ser de los tipos de amina secundaria o acrilamida. Al sustituir uno o dos monómeros con otros grupos funcionales, se pueden obtener PAAs reticuladas con diferentes propiedades químicas y mecánicas.

Las poliamidoaminas reticuladas se pueden obtener fácilmente.

- sustituyendo las aminas por diaminas primarias que, teniendo cuatro hidrógenos móviles, se comportan como monómeros tetrafuncionales;

- aumentando el número de enlaces dobles presentes, sustituyendo por ejemplo el monómero de amina con aminas insaturadas, que pueden ser activas a través de un procedimiento de polimerización posterior por radicales;

- sustituyendo el monómero de amina con grupos de siloxano capaces de formar redes Si-O-Si.

De esta forma, se obtienen geles solubles en agua con propiedades mecánicas que son aplicables en diversos campos. Los PAA reticulados tienen buena resistencia química a la degradación hidrolítica y buena capacidad de complejación de iones metálicos.

De particular interés son las poliamidoaminas híbridas orgánicas-inorgánicas funcionalizadas con grupos hidrófobos y siloxano. El componente inorgánico de estos materiales se puede obtener a través de sol-gel, que usa alcóxidos de silicio u otros materiales como precursores. De la misma manera, es posible controlar el componente orgánico, que puede proporcionar propiedades de flexibilidad al polímero. En el caso de polímeros de siloxano orgánico híbrido, la principal ventaja es la estabilidad frente a la hidrólisis del enlace Si-C que une covalentemente los sustituyentes orgánicos a la matriz inorgánica. La presencia de grupos alcohólicos puede dar al polímero afinidad con los materiales que contienen grupos hidroxilo (como la celulosa) gracias a la formación de enlaces de hidrógeno.

Resumen de la invención

La presente invención propone una composición conservante para recubrir madera, papel, piedra y materiales de construcción litoides (por ejemplo, travertino, piedras calcáreas, etc.), en base al solvente acuoso y/o en base al solvente orgánico, como una alternativa a los que ya están en el mercado. La composición conservante de acuerdo con la invención comprende al menos un polímero de poliamidoamina que tiene propiedades antibacterianas, antiinsectos, antimoho y antifúngicas en sí mismo. Estas propiedades pueden reforzarse en la realización en la que el polímero de poliamidoamina está unido, mediante un enlace coordinado con un catión metálico M^{m+} de una sal de metal de transición o, a través de enlace de hidrógeno y/o interacciones de enlace iónico con ácido ortobórico H_3BO_3 .

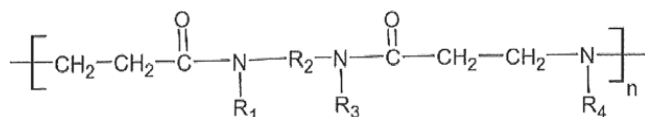
El polímero de poliamidoamina se dispersa o disuelve en agua y/o en un solvente orgánico elegido entre alcoholes (por ejemplo, etanol), 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano y etileno o propilenglicol) para dar la composición conservante de acuerdo con la invención que se puede aplicar a las superficies afectadas.

Alternativamente, el polímero de poliamidoamina se vende en forma sólida para ser reconstituido por el usuario final que usa los solventes indicados anteriormente u otros.

La composición conservante de acuerdo con la invención es una alternativa a los tratamientos actualmente en el mercado para la protección de los materiales indicados anteriormente. El tratamiento tiene una función que consolida, que preserva contra la degradación biótica y también puede vincular los ingredientes activos con la actividad biocida (tal como cationes metálicos o ácido ortobórico) para evitar su liberación en el medio ambiente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se relaciona con una composición conservante, con una base de solvente acuoso u orgánico, y a su uso para recubrir madera, papel, piedra y materiales de construcción litoides (por ejemplo, travertino, piedras calcáreas, etc.), que comprende un polímero de poliamidoamina que tiene la siguiente fórmula (I)



en la que

R₁ y R₃, que son iguales o diferentes entre sí, se eligen entre: -H, -CH₃;

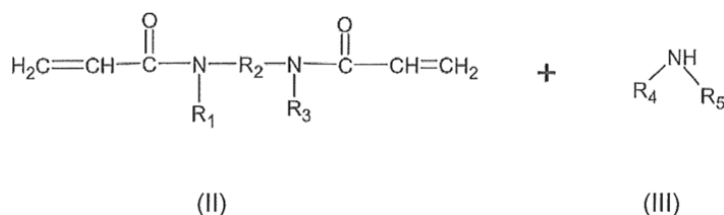
5 R₂ es un alquileo lineal (C₁-C₆), o formas R₁, R₂ y R₃, junto con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un anillo de piperazina;

R₄ se elige de: - alquileo(C₁-C₆) -Si(O- alquilo(C₁-C₃))₃, -alquileo-OH, -CH₃;

10 n es un número entero que varía de acuerdo con la longitud de la cadena de poliamidoamina a obtener. Típicamente, los polímeros de poliamidoamina de acuerdo con la invención tienen varias unidades repetitivas comprendidas entre 5 y 15.

15 En una realización preferida de la invención, el polímero de fórmula (I) se une, a través de un enlace coordinado a uno o más cationes metálicos M^{m+}, donde m es 1 o 2, o mediante enlaces de hidrógeno o interacciones iónicas con ácido bórico. El enlace coordinado o la interacción electrostática toman lugar a través de las funciones de amina y en parte las funciones de amida del polímero. Los cationes metálicos son preferiblemente cationes de metales de transición, preferiblemente elegidos entre: Cu²⁺, Ag⁺ y Zn²⁺. Dichos cationes metálicos se derivan de la adición de una sal de metal de transición al polímero de poliamidoamina ya sintetizado. Dichas sales se pueden elegir preferiblemente de: CuSO₄, CuCl₂, ZnSO₄ y AgNO₃. En presencia la de sustancias reductoras, por ejemplo borohidruro de sodio NaBH₄, los cationes Ag⁺ y Cu²⁺ pueden reducirse a nanopartículas metálicas de dimensiones nanométricas aún estabilizadas a través de interacciones electrostáticas y/o interacciones coordinadas con las funciones de amida/amina del polímero.

25 El polímero de poliamidoamina de fórmula (I) se obtiene a partir de la reacción de una bisacrilamida de fórmula (II) y una amina de fórmula (III):



30 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se describió anteriormente;

R₅ se elige de -H o -alquileo(C₂-C₁₂)-NHR₆, donde R₆ es un alquilo (C₁-C₃).

Preferiblemente, R₁ y R₃ son ambos -H.

35 R₂ es preferiblemente -CH₂, -CH₂CH₂, más preferiblemente -CH₂;

o R₁, R₂ y R₃ forman, junto con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un anillo de piperazina;

40 R₄ se selecciona preferiblemente de: -CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH₂CH₃)₃, -CH₂-CH₂-OH y -CH₃.

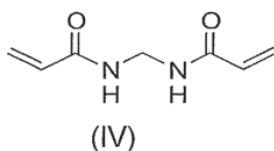
Preferiblemente, R₅ se escoge de -H o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NHCH₃.

45 Preferiblemente R₅ es -H y luego preferiblemente R₄ es -alquileo(C₁-C₆) -Si(O- alquilo(C₁-C₃))₃, preferiblemente -CH₂-CH₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃, o -alquileo-OH, preferiblemente -CH₂-CH₂-OH.

Preferiblemente, R₅ es alquilo(C₂-C₁₂) -NHR₆ (donde R₆ = CH₃ o alquilo) y luego preferiblemente R₄ = CH₃ o alquilo.

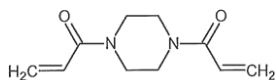
50 Preferiblemente, R₅ es - alquileo(C₂-C₁₂) -NHR₆ (donde R₆ es un alquilo(C₁-C₃), preferiblemente -CH₃) y entonces preferiblemente R₄ es CH₃.

En una realización preferida, la bisacrilamida de fórmula (II) se elige de: N, N'-metilenbisacrilamida (MBA) de fórmula (IV):



55

o es diacrililpiperazina de fórmula (V):



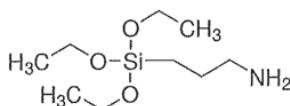
(V)

5 En una realización particularmente preferida, la amina de fórmula (III) se elige de una o más de las siguientes aminas:



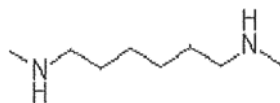
(VI)

10 2-Aminoetanol (EtA),



(VII)

15 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES),



(VII)

20 N,N'-dimetil-6-hexanodiamina (N₂C₆).

En una realización particularmente preferida, el polímero de poliamidoamina de acuerdo con la invención se obtiene a partir de la reacción de la bisacrilamida de fórmula (II) con al menos una, al menos dos, al menos tres y cuatro de las aminas indicadas anteriormente.

25 Ventajosamente, el polímero de poliamidoamina de fórmula (I) se obtiene a partir de la reacción de

- MBA:EtA, preferiblemente en una proporción de 1:1;

30 - MBA:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:1

- MBA:EtA:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.3-0.9:0.7-0.1;

35 - MBA:EtA:N₂C₆:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.5-0.65:0.2-0.05:0.3

- MBA: N₂C₆:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.1:0.9

- MBA: N₂C₆:EtA, preferiblemente en una proporción de 1:0.1:0.9.

40 La amina N₂C₆proporciona flexibilidad al polímero; APTES forma una red orgánica de silicona que aumenta el grado de reticulación total del polímero; EtA determina el nivel de solubilidad en agua.

45 La reacción de polimerización, para polímeros con una cadena lateral de hidroxilo, se lleva a cabo bajo diferentes condiciones de temperatura, solvente y adición de amina a la amida. En particular, la reacción de polimerización se facilita particularmente cuando la amida se solubiliza completamente en el solvente (por ejemplo, 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano, etanol, metanol) y se agrega lentamente a la solución que contiene la etanolamina de fórmula (VI), particularmente cuando se usa metanol como un solvente.

50 La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es importante: los ensayos realizados en polímeros en el estado sólido sometidos a tratamiento térmico muestran que la reacción continúa hasta su finalización. La temperatura de

polimerización está comprendida preferiblemente entre 40 y 60°C. En relación con los polímeros funcionalizados con silicio, se ha observado que a medida que aumenta la proporción EtA/APTES, aumenta el grado de polimerización orgánica.

5 En una realización preferida, una vez que el polímero de acuerdo con la invención se sintetiza, se mezcla, mediante agitación, con al menos una sal de un metal de transición M^{m+} para obtener un polímero funcionalizado, a través de un enlace coordinado o interacción electrostática con las funciones de amina y en parte, las funciones de amida del polímero, con iones metálicos que confieren al polímero propiedades biocidas: antifúngica, antibacteriana, antimoho, etc.

10 Es posible producir nanopartículas metálicas protegidas por el polímero, reduciendo las sales de cobre y plata con borohidruro de sodio.

15 La composición conservante de acuerdo con la invención se obtiene disolviendo el polímero de poliamidoamina de fórmula (I) (potencialmente funcionalizado con iones metálicos) en un solvente elegido entre: agua, etanol, glicol o 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano. La composición conservante se usa para recubrir e impregnar materiales para uso interior y exterior, elegidos de madera, papel, piedra y materiales de construcción litoides (por ejemplo, travertino, piedras calcáreas, etc.). La composición conservante puede tener propiedades biocidas (antifúngica, antiinsectos, antibacteriana, antimoho) y permite al material al cual se aplica estar protegido y consolidado.

20 Las pruebas realizadas en muestras de madera han demostrado que las poliamidoaminas pueden transportarse en grupos de siloxano de madera y los iones metálicos Cu^{2+} y Ag^{+} : silicio y cobre están presentes en todo el cuerpo de la muestra de madera; se puede encontrar la plata en la forma de nanopartículas solo en la superficie.

25 Además, ni el polímero ni los iones metálicos pueden lavarse simplemente, sino que permanecen bien anclados al soporte de madera.

30 La síntesis de estos nuevos conservantes poliméricos para madera tiene la ventaja de no liberar fragmentos de pequeñas moléculas como un subproducto de la reacción. La excelente adhesión del polímero y los iones complejos que previene su liberación, limita notablemente el riesgo de impacto ambiental.

35 En una realización, la invención también se relaciona con un polímero de poliamidoamina de fórmula (I), como se describió anteriormente, con la exclusión de la fórmula del polímero que puede obtenerse a través de la reacción de bisacrilamida de fórmula (II) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) de fórmula (VII), y una composición conservante que comprende dicho polímero. Preferiblemente, la invención se relaciona con un polímero de poliamidoamina de fórmula (I), como se describió anteriormente, con la exclusión de la fórmula del polímero obtenible mediante la reacción de bisacrilamida de fórmula (II) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) de fórmula (VII) así como la exclusión de la fórmula del polímero obtenible a través de la reacción de bisacrilamida de fórmula (II) con 2-aminoetanol (EtA) de fórmula (VI), y una composición conservante que comprende dicho polímero.

40

Ejemplos

1. Síntesis de la poliamidoamina con funcionalidad hidrófoba

45 1.1PAA (MBA:EA=1:1)

Metilbisacrilamida no completamente disuelta, etanolamina agregada de una sola vez a la dispersión de MBA

50 Se colocan 1 g (6.5×10^{-3} moles) de metilbisacrilamida (MBA) en un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético; se añaden 5 ml de solvente (H_2O , etanol) y la suspensión blanca se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos a la temperatura de 40°C. Antes de agregar la etanolamina (EA), la temperatura se reduce a 30°C. En un vaso de precipitados separado, se solubilizan 0.4 ml de EA (6.48×10^{-3} moles) en 1.5 ml de etanol; esta solución se agrega a la suspensión de MBA. Se deja en agitación vigorosa durante 2 h hasta que la solución se aclara (el aparato de ultrasonido se puede usar para facilitar la disolución completa del MBA).

55

1.2 Serie PAA (MBA:EA=1:1)

Metilbisacrilamida completamente disuelta, la etanolamina goteó lentamente en la dispersión de MBA

60 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y termostato a través de un baño de H_2O a $30 \pm 1^\circ C$, se disolvió completamente 1 g (6.5×10^{-3} moles) de metilbisacrilamida (MBA) usando $H_2O = 40$ ml, etanol = 20 ml, metanol = 17 ml y 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (Augeo SL 191) como solventes. La solución se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos. En un vaso de precipitados separado, se solubilizan 0.4 ml de EA (6.48×10^{-3} moles) en 1 ml de solvente, luego se vierte en un gotero y se agrega lentamente a la solución con MBA.

65

La solución parece clara. Se deja en agitación vigorosa durante 2 horas a la temperatura constante de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

5 • Soluciones sintetizadas en etanol o metanol: se tomaron 5 ml de solución polimérica, se colocaron en una placa de Petri de plástico y se dejaron secar al aire. La solución restante se bombeó en seco en una bomba de vacío para analizarla con la técnica de $^1\text{HRMN}$.

• Soluciones sintetizadas en H_2O y Augeo SL 191: se tomaron 5 ml de solución polimérica, se colocaron en una placa de Petri de plástico y se dejaron secar al aire. La solución restante se selló y almacenó.

10 • Todos los polímeros sintetizados, después del secado, se analizaron usando espectroscopia de FTIR (Infrarrojos por Transformada de Fourier) y Raman.

1.3 PAA (MBA:EA=1:1)

15 La metilenoisacrilamida se disolvió completamente y goteó lentamente en la solución de etanolamina mantenida en vigorosa agitación.

20 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético colocado en un baño de H_2O a $49 \pm 1^\circ\text{C}$, se disolvió completamente 1 g (6.5×10^{-3} moles) de metilenoisacrilamida (MBA) en solvente ($\text{H}_2\text{O} = 40$ ml; etanol = 20 ml; metanol = 17 ml).

La solución se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos.

25 En un matraz separado, se mezclan 0.4 ml de EA (6.48×10^{-3} moles) en 1 ml de solvente y la solución de MBA se agrega a esta solución goteando muy lentamente.

La solución parece clara. La temperatura se reduce ligeramente y la solución se deja en agitación vigorosa durante 2 a $40 \pm 1^\circ\text{C}$.

30 El procedimiento continúa como se describe en el punto 1.3.

1.4 PAA (MBA:EA=1:1) sin solvente

35 La síntesis se realizó sin solvente: los dos reactivos, MBA y EtA en una proporción equimolar, se mezclaron rápidamente en un recipiente de cerámica, hasta que se obtuvo una mezcla densa. El material se examinó usando espectroscopia FTIR y Raman, observando la polimerización exitosa.

2. Síntesis de poliamidoamina con funcionalidad de siloxano

40 2.1 PAASi (MBA:APTES=1:1)

45 Se disolvió 1 g (6.5×10^{-3} moles) de MBA, colocado en un matraz de 100 ml, en solvente (40 ml de H_2O , 20 ml de EtOH, 20 ml de Augeo SL191). La mezcla se mantuvo en agitación a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta que se obtuvo una solución clara. Posteriormente, 1.52 ml (6.5×10^{-3} moles) de APTES, disueltos en 1 ml de solvente (EtOH, Augeo) en un vaso de precipitados separado, se vertieron en un gotero y se añadieron lentamente a la solución de MBA. Después de dejar en agitación durante 2 h a temperatura constante de $40 \pm 1^\circ\text{C}$, la solución se vertió en una placa de Petri y se dejó congelar en el aire.

50 La solución preparada con Augeo se dividió en dos partes: 5 ml se mantuvieron sellados y el resto se congeló en el aire como se describió anteriormente.

2.2 PAASi con diferentes proporciones molares

55 Todas las síntesis se realizaron como se describe en el párrafo 2.3.1 usando agua como un solvente.

2.3 Proporciones molares diferentes de la serie PAASi N_2C_6

60 Los polímeros se sintetizaron con el procedimiento descrito en el párrafo 2.1, añadiendo N,N'-Dimetil-6-hexanodiamina (N_2C_6) como un reactivo: 1 g (6.5×10^{-3} moles) de MBA, colocado en un matraz de 100 ml, completamente disuelto en $30 \pm 1^\circ\text{C}$ en 20 EtOH se mantuvo en agitación hasta que se obtuvo una solución transparente. A continuación, se añadió al MBA una solución de EA+ N_2C_6 +APTES en 1 ml de EtOH goteando lentamente.

65 Después de dejar en agitación durante 2 h a la temperatura constante de $40 \pm 1^\circ\text{C}$, la solución polimérica se vertió en una placa de Petri y se dejó congelar en el aire.

3. Aplicación del tratamiento de madera

3.1 Preparación de muestras

- 5 Muestras de albura de *Pinus sylvestris* (3x1x0.5 cm).

Después de medir sus dimensiones y calcular su volumen con una precisión de ± 0.2 mm (EN 113/pr A1 2003/06) las muestras deben acondicionarse a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ a 65% de HR hasta que se obtenga una masa constante

- 10 Después de pesarse, deben colocarse en la estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 18 h para obtener la masa anhidra. Después de sacarlos de la estufa, se dejan enfriar durante ≈ 30 min en una secadora y luego se pesan nuevamente. Después de acondicionar a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ a 65% de HR hasta que se obtenga una masa constante, están listos para ser impregnados (las muestras pueden guardarse en bolsas de plástico selladas o en la secadora).

- 15 Antes de cada prueba, las muestras deben ser pesadas. La humedad inicial de la muestra ($U_{\text{máx}\%}$) se calcula de la siguiente manera:

$$U_{\text{máx}\%} = [(m_0 - m_{\text{an}}) / m_{\text{an}}] \times 100$$

- 20 Dónde: m_0 = masa de la muestra "húmeda"; m_{an} = masa de la muestra "seca"

3.2 Recubrimientos de protección

Las muestras se recubrieron con las formulaciones de poliamidoamina descritas en los párrafos anteriores.

- 25 Los tratamientos se aplicaron de dos maneras: impregnación al vacío por inmersión total: recubrimiento por inmersión.

- 30 1) PAA: poliamidoamina con "colgante"; funcionalidad de OH (MBA: EA = 1: 1);
2) PAASi: poliamidoamina siloxanizada; (MBA: APTES=1:1);
3) PAASi: poliamidoamina siloxanizada con "colgante"; Funcionalidad OH (MBA: EA: APTES = 1:0.5:0.5);

Los solventes usados son agua (a), etanol (b) y Augeo SL 191 (e); método de mezcla: etanolamina goteó lentamente en MBA.

- 35 3.2.1 PAA Si b2 1:1 (MBA:APTES=1:1)

- 40 Se introducen 6g de MBA (38.92 mmoles) en un tubo Schlenk de 500 ml y se disuelven completamente en 115 ml de etanol a $35 \pm 1^\circ\text{C}$. A esta solución, se añaden lentamente 9 ml de APTES (38.92 mmoles), diluidos en 5 ml de EtOH, usando un gotero. La reacción se deja en agitación durante 2 horas

Mientras tanto, las muestras de madera (n=5) se colocan en un tubo Schlenk que se atornilla al que contiene el polímero a través de un conector equipado con un filtro separador.

- 45 Este sistema está conectado a la línea de vacío/nitrógeno y el matraz que contiene el polímero se sumerge en un baño de hielo para evitar que el solvente se evapore rápidamente durante los ciclos de vacío (que se usan para eliminar la humedad residual de las muestras). Los ciclos de vacío se establecen en 15 s cada 3 minutos durante 1 h. Al final, el aparato se gira 180° , de modo que las barras quedan completamente sumergidas en el polímero. Se realiza un ciclo de vacío durante 3-4 minutos, luego se vierte nitrógeno en el sistema y todo se deja en una atmósfera saturada de nitrógeno durante 1 h.

- 50 Al final, las barras se sacan una a la vez, se dejan gotear, se pesan y se colocan en el aire para que se sequen, luego se deben poner en la estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 18 h. El tratamiento térmico tiene la función de acelerar la evaporación del solvente, reticular las funcionalidades de siloxano y promover la adhesión de la protección a la estructura celular de la madera.

Después del tratamiento térmico, las muestras se pesan para determinar la masa anhidra.

Tabla 1: variaciones de peso de las muestras después de la impregnación con PAASi 1:1

Muestra	masa $m_{an\ i}$ anhidrida inicial	masa final (m_f)	$(m_f - m_{an\ i})/m_{an\ i} * 100$
1	0.7620	0.8069	5.892
2	0.6928	0.7981	15.199
3	0.7416	0.9088	18.660
4	0.7444	0.8637	16.026
5	0.6282	0.7364	17.224

3.2.2 PAA 1:1 (M8A:EtA=1:1)

5 Se introducen 6 g de MBA (38.92 mmoles) en un tubo Schlenk y se disuelven completamente en 115 ml de etanol a $35 \pm 1^\circ\text{C}$. 2.33 ml de EtA (38.92 mmoles), diluidos en 5 ml de EtOH, se vierten lentamente en esta solución. La reacción se deja en agitación durante 2 h.

10 Entonces el proceso continúa como se describió previamente.

Al final, las barras se sacan una a la vez, se dejan gotear, se pesan y se colocan para que se sequen en el aire, luego se ponen en la estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 18 h para obtener la masa anhidra. La cantidad de producto absorbido se calculó a partir de la variación de peso de las muestras entre la masa anhidra y la masa final de la muestra (Tabla 6). Estas muestras (excepto la muestra 7) tampoco se restauraron en masa anhidra después del tratamiento.

Tabla 2: variaciones de peso de las muestras después de la impregnación con PAA 1:1

Muestra	masa $m_{an\ i}$ anhidrida inicial	masa final (m_f)	$(m_f - m_{an\ i})/m_{an\ i} * 100$
6	0.7021	0.7483	6.58
7	0.6925	0.7112	2.7
8	0.6774	0.7543	11.352
9	0.7442	0.8341	12.08
10	0.7018	0.8224	17.184

20

3.2.4 PAA Si 1:1 (MBA:APTES=1:1)

25 1 g de MBA (6.48 mmoles), colocado en un tubo Schlenk, se disuelve completamente en 12 ml de solvente Auego a $60 \pm 1^\circ\text{C}$, luego se añadieron 1.52 ml de APTES (6,48 mmoles), diluidos en 5 ml de solvente, goteando lentamente. Se deja reaccionar en agitación durante 4 h manteniendo la temperatura a $70 \pm 1^\circ\text{C}$ durante toda la reacción.

30 Una vez que la reacción ha terminado, las muestras se recubren por inmersión rápida (15 seg.). Este procedimiento se usa para simular un tratamiento superficial aplicado por atomización.

Las muestras, que se tratan de a una a la vez, se pesan y se colocan para que se sequen en el aire durante unos días y luego se colocan en la estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 18 h. La cantidad de producto absorbido se calculó a partir de la variación de peso de las muestras entre la masa anhidra inicial y la masa anhidra final de la muestra. (Tabla 3).

35 Tabla 3: variaciones de peso de las muestras después de la impregnación con PAASi1:1

Muestra	masa m_{an} anhidrida inicial	masa $m_{an\ f}$ anhidrida final	$(m_{an\ f} - m_{an\ i})/m_{an\ i} * 100$
16	0.7449	0.7952	6.753
17	0.6362	0.6892	8.331
18	0.6491	0.6945	6.994
19	0.6932	0.7373	6.362
20	0.7557	0.8234	8.959

3.2.5 PAA Si 1:0.5:0.5 (MBA:EA:APTES=1:0.5:0.5)

6 g de MBA (38.92 mmoles), colocados en un tubo Schlenk, se disuelven completamente en 120 ml de solvente Augco SL 191 a $60 \pm 1^\circ\text{C}$, luego 4.3 ml de APTES (19.46 mmoles) + 1.165 ml de ETA (disueltos en 1 ml de Augco SL 191 y dejados en agitación durante unos minutos) se agregan, goteando lentamente. La reacción se deja en agitación durante 4 h a 50°C .

Una vez que la reacción ha terminado, las muestras se recubren por inmersión rápida (15 seg). Este procedimiento se usa para simular un tratamiento superficial aplicado por atomización. Al final, las barras se sacan una a la vez, se dejan gotear, se pesan y se colocan para que se sequen en el aire, luego se ponen en la estufa a 103°C durante 18 h para obtener la masa anhidra.

La cantidad de producto absorbido se calculó a partir de la variación de peso de las muestras entre la masa anhidra inicial y la masa anhidra final de la muestra (tabla 4).

Tabla 4: variaciones de peso de las muestras después de la impregnación con PAASi 1:0.5:0.5

Muestra	masa $m_{an\ i}$ anhídrida inicial	masa $m_{an\ f}$ anhídrida final	$(m_{an\ f}-m_{an\ i})/m_{an\ i} \cdot 100$
21	0.6186	0.6411	3.637
22	0.6274	0.6492	3.475
23	0.6895	0.7134	3.466
24	0.8337	0.8678	4.090
25	0.748	0.7761	3.757
26	0.6888	0.7114	3.281
27	0.7325	0.7526	2.744
28	0.7082	0.7436	4.999
29	0.7396	0.7769	5.043
30	0.8509	0.8973	5.453
31	0.6231	0.6638	6.532
32	0.6869	0.7288	6.100
33	0.7349	0.7715	4.980

4. Tratamientos de madera con cationes metálicos y nanopartículas de Cu y Ag (transportado por el polímero PAA)

4.1 SiPAA (síntesis básica)

Se colocan 2 g (12.97×10^{-3} moles) de metilbisacrilamida (MBA) en un tubo Schlenk equipado con un agitador magnético; se agregan 10.0 ml de H_2O y la suspensión se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos. En un vaso de precipitados separado, se mezclan 1.48 ml de APTES (6.32×10^{-3} moles) y 1.12 ml de N_2C_6 (8.58×10^{-3} moles) en 4 ml de EtOH y se añaden a la solución de MBA. La reacción se deja en agitación vigorosa durante 2h a temperatura ambiente, hasta que la solución se vuelve transparente (el aparato de ultrasonido se puede usar para facilitar la disolución completa del MBA).

4.2 Cu-SiPAA (en forma de CuSO_4 o CuCl_2)

El cobre se agrega a la solución PAA sintetizada como se describe en el párrafo anterior, en forma de CuSO_4 (a) o CuCl_2 (b):

a) 58.1 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.22×10^{-3} moles) con agitación vigorosa. La solución de Cu-SiPAA se deja en agitación durante 2 horas, luego está lista para ser usada.

b) 71.9 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.42×10^{-3} moles) con agitación vigorosa. La solución de Cu-SiPAA se deja en agitación durante 2 horas, luego está lista para ser usada.

4.3 Preparación de Cu-PAAN₂C₆ 0.77 M(a), 1.54 M(b) y 2 M(c)

La síntesis del polímero se realiza como se describe en el párrafo 4.1; en las tres preparaciones, la cantidad de reactivos es la misma, pero la cantidad de solvente varía para obtener las tres concentraciones.

a) MBA 2 g (12.97×10^{-3} moles) en 10 ml of H₂O; 1.12 ml N₂C₆ (8.58×10^{-3} moles) en 4 ml EtOH. 0.036g de CuCl₂•2H₂O (0.21×10^{-3} mol) se añaden a la solución. Dejar la mezcla obtenida así en agitación durante dos horas.

b) MBA 2 g (12.97×10^{-3} moles) en 5.1 ml de H₂O; 1.12 ml N₂C₆ (8.58×10^{-3} moles) en 2.1 ml EtOH. 0.036g de CuCl₂•2H₂O (0.21×10^{-3} mol) se añaden a la solución. Dejar la mezcla obtenida así en agitación durante dos horas.

c) MBA 2 g (12.97×10^{-3} moles) en 4 ml de H₂O; 1.12 ml N₂C₆ (8.58×10^{-3} moles) en 1.36 ml EtOH. 0.036g de CuCl₂•2H₂O (0.21×10^{-3} mol) se añaden a la solución. Dejar la mezcla obtenida así en agitación durante dos horas.

4.4 Síntesis de AgNP- PAAN₂C₆

A la solución de PAA sintetizada como se describe en el párrafo 4.1, se agregan los siguientes:

a) 3.24 ml de una solución acuosa (5.6 mM) de AgNO₃ (0.28 mmol, 47.9 mg) que gotea lentamente y en agitación. Dejar la mezcla así obtenida en agitación durante dos horas.

b) una solución de NaBH₄ (0.20 mmol, 7.6 mg) en 50 ml de H₂O en un baño de hielo y uno de AgNO₃ (0.1 mmol, 17 mg) en 50 ml de H₂O, también en hielo.

Tomar 25 ml de la solución con NaBH₄ y gotear 5 ml de solución con AgNO₃ lentamente en ésta. La mezcla así obtenida debe gotear en la solución inicial. Dejar en agitación durante 2 horas.

Las muestras están impregnadas con el procedimiento descrito en el párrafo 3.1.

5. Adición de boro a los polímeros5.1 B-PAA (Boro en forma de H₃BO₃)

Para la solución PAA sintetizada como se describe en el párrafo 1.3 (serie de PAA 2) y en el párrafo 1.4 (serie de PAA 3), que usa agua como solvente o para el PAA sólido disuelto en agua, se agrega boro en la forma de ácido ortobórico (H₃BO₃) en la proporción molar PAA: B = 1: 1

Serie B-PAA 2: en un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético y termostato a través de un baño de H₂O a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, se disolvió completamente 1 g (6.5×10^{-3} moles) de metilénbisacrilamida en (MBA) 40 ml de H₂O. La solución se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos. En un vaso de precipitados separado, se vierten 0.4 ml de EA (6.48×10^{-3} moles) en 1 ml de H₂O en un gotero y se agregan lentamente a la solución con MBA. La solución parece clara. Se deja en agitación vigorosa durante 2 horas a la temperatura constante de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

A la solución, mantenida bajo agitación vigorosa, se añaden muy lentamente 0.4 g de H₃BO₃ (6.48×10^{-3} moles). Se deja en agitación durante 30 min.

Serie B-PAA 3: en un matraz de 100 ml equipado con un agitador magnético colocado en un baño de H₂O a $49 \pm 1^\circ\text{C}$, se disolvió completamente 1g de metilénbisacrilamida (MBA) (6.5×10^{-3} moles) en solvente (H₂O = 40 ml; etanol = 20 ml; metanol = 17 ml). La solución se deja en agitación durante aproximadamente 15 minutos.

En un matraz separado, se mezclan 0.4 ml de EA (6.48×10^{-3} moles) en 1 ml de solvente y la solución de MBA se agrega a esta solución goteando muy lentamente.

La solución parece clara. La temperatura se reduce ligeramente y la solución se deja en agitación vigorosa durante 2h a $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Al final, la temperatura se reduce a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, luego, a la solución mantenida en agitación vigorosa, se agregan muy lentamente 0.4 g de H₃BO₃ (6.48×10^{-3} moles). Se deja en agitación durante 30 min.

Las dos preparaciones se secaron en un rotovapor y se analizaron por análisis de RMN.

5.2 B-PAASi (Boro en forma de H₃BO₃)

A la solución PAASi sintetizada como se describe en el párrafo 2.1 (MBA: APTES = 1: 1) usando agua como solvente, se agrega boro en forma de ácido ortobórico (H₃BO₃) en la proporción molar PAASi: B = 1:1

1 g (6.48×10^{-3} moles) de MBA, colocado en un matraz de 100 ml, se disolvió en 40 ml de H₂O. La mezcla se mantuvo en agitación a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta que se obtuvo una solución clara. Posteriormente, 1.52 ml (6.48×10^{-3} moles)

de APTES, disueltos en 1 ml de solvente (EtOH) en un vaso de precipitados separado, se vertieron en un gotero y se añadieron lentamente a la solución de MBA. Después de dejar en agitación durante 2 h, se añaden muy lentamente a la solución 0.4 g de H_3BO_3 (6.48×10^{-3} moles), manteniéndolos en agitación vigorosa. Se deja en agitación durante 30 min.

6. Prueba de lixiviación

Para la prueba se adoptó el método estándar: cada muestra se coloca en un baño que contiene 15 ml de agua bidestilada, igual a ≈ 10 veces su volumen y se deja en agitación durante 8 horas a $27 \pm 1^\circ C$. Posteriormente, cada muestra se saca y enjuaga repetidamente. La solución en la que se sumergió el espécimen se vierte en un matraz volumétrico de 100 ml y se completa hasta el volumen. Las muestras se colocan en un secador durante 16 horas a $60 \pm 1^\circ C$. El baño de agua bidestilado se debe cambiar todos los días.

Los matraces cónicos y matraces volumétricos usados deben lavarse con HNO_3 para evitar la contaminación.

Además, es necesario respetar las correspondencias entre los matraces cónicos y las muestras y entre las placas y muestras durante todo el tratamiento; todo esto contribuye a minimizar los errores. Finalmente, se realiza el mismo procedimiento para la duración de un solo día y se reemplaza el agua con H_2SO_4 para extraer todo lo que contiene la muestra.

El procedimiento se debe realizar durante 10 días.

7. Caracterización de los polímeros

Los polímeros obtenidos en los ejemplos mostrados se caracterizaron por los siguientes métodos: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Raman, Magneto Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas por ionización por Electroatomización (ESI-MS), espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP- AES), Microscopio Electrónico de Barrido - microanálisis SEM/EDS, calorimetría diferencial de barrido (DSC).

7.1 Ejemplo de caracterización de RMN

Al hacer que MBA reaccione con dietanolamina en la proporción estequiométrica de 1 a 2, se obtiene el producto de adición en los dobles enlaces con la formación de la molécula discreta que constituye un modelo útil para estudiar la estructura de los polímeros.

Los espectros de protones de RMN registrados a temperatura ambiente en cloroformo deuterizado resaltan la presencia del producto puro. Se puede observar un triplete a 4.52 ppm que puede atribuirse a los protones del puente de metileno comprendido entre los dos grupos NH amida. Los protones de amida resuenan a 9.20 ppm. Los protones de las cadenas de etileno de las moléculas de etanolamina resuenan a 2.62 y 3.65 ppm, mientras que los protones de etileno que se derivan de la adición en los dobles enlaces resuenan a 2.38 y 2.77 ppm. Los protones de los grupos OH resuenan como una señal amplia a 4.41 ppm.

En el caso de la reacción entre MBA con dietilamina en la proporción estequiométrica 1 a 2, el producto de reacción no es puro sino que contiene una mezcla de producto de MBA sin reaccionar, producto de adición mono y producto de adición doble en los dobles enlaces. Esto puede observarse inequívocamente monitorizando la señal de los protones del puente de metileno comprendido entre los grupos NH amida. En el espectro de RMN registrado en $CDCl_3$ se pueden observar tres tripletes centrados en 4.78, 4.67 y 4.61 ppm

7.2 Análisis SEM-EDS de muestras de madera tratadas con la pintura de acuerdo con la invención que comprende el polímero de poliamidoamina y nanopartículas de cobre y plata

A partir de los análisis elementales realizados con un microscopio SEM-EDS en las muestras de madera tratadas con las soluciones que contienen nanopartículas de cobre y plata, hubo una buena penetración tanto de la solución que contiene cobre como plata. También se demostró que las poliamidoaminas actúan efectivamente como un portador para cobre y para plata, que se distribuyen de manera uniforme tanto superficialmente (figuras 1 y 2 resp.) como internamente (fig. 3) al material.

7.3. Pruebas de lixiviación ICP- AES, MS

Las pruebas de lixiviación se realizaron en especímenes impregnados con Cu-SIPAA.

Los resultados obtenidos con ICP-AES destacaron que el agua no eliminó el conservante, excepto mínimamente e insignificadamente, tanto en términos del porcentaje exportado de silicio como de cobre (Tabla 5).

Tabla 5: Análisis en muestras impregnadas con CU-SiPAA

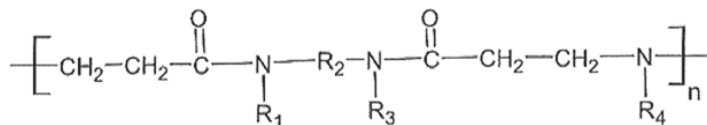
			Lixiviación de H ₂ SO ₄	
Muestra, día	V (cm ³)	Cu (kg/m ³)	Cu (kg/m ³)	
C001	2.72	0.017	0.119	

Lixiviación de H ₂ O				
		Cu (kg/m ³)	Si (kg/m ³)	
C001, 1	2.72	-	0.001	
C001, 2	2.72	-	-	
C001, 3	2.72	-	-	
C001, 4	2.72	-	-	
C001, 5	2.72	-	-	
C001, 6	2.72	-	-	
C001, 7	2.72	-	-	
C001, 8	2.72	-	-	
C001, 9	2.72	-	-	
C001, 10	2.72	-	-	

5 De hecho, los espectros de masas de las soluciones de lavado no mostraron cantidades detectables de polímero liberado.

REIVINDICACIONES

1. Un uso de un polímero de poliamidoamina que tiene la fórmula (I)



(I)

en la que:

R₁ y R₃, que son iguales o diferentes entre sí, se eligen de: -H, -CH₃;

R₂ es un alquileo lineal (C₁-C₆), o R₁, R₂ y R₃ forman, juntos con los dos átomos de nitrógeno a los cuales están unidos, un anillo de piperizina;

R₄ se escoge de: -alquileo(C₁-C₆) -Si(O-alquil(C₁-C₃))₃, -alquileo-OH, -CH₃;

n es un número entero comprendido entre 5 y 15,

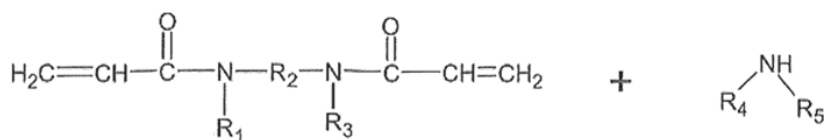
para recubrir de madera, papel, piedra y materiales de construcción lítóides.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho polímero de fórmula (I) está unido, a través de un enlace coordinado, a uno o más cationes metálicos M^{m+}, donde m es 1 o 2, o a nanopartículas de los mismos, o está unido a través de interacciones iónicas o un enlace de hidrógeno con ácido ortobórico H₃BO₃

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dichos uno o más cationes metálicos son cationes de metales de transición, preferiblemente elegidos de: Cu²⁺, Ag⁺ y Zn²⁺.

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que dichos uno o más cationes metálicos se derivan de la adición de una sal de un metal de transición, preferiblemente escogido de: CuSO₄, CuCl₂, ZnSO₄ y AgNO₃, al polímero de poliamidoamina ya sintetizado.

5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho polímero de poliamidoamina de fórmula (I) se obtiene a partir de la reacción de una bisacrilamida de fórmula (II) y una amina de fórmula (III):



(II)

(III)

en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se describió en la reivindicación 1;

R₅ se escoge de -H o -alquileo(C₂-C₁₂)-NHR₆ donde R₆ es un alquilo(C₁-C₃).

6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que R₁ y R₃ son ambos -H.

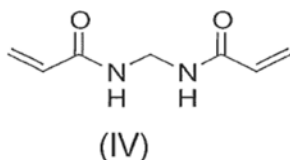
7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que R₂ se escoge de -CH₂, -CH₂CH₂, preferiblemente -CH₂; o R₁, R₂ y R₃ forman, junto con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un anillo de piperazina.

8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que R₄ se escoge de: -CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH₂CH₃)₃, -CH₂-CH₂-OH and -CH₃-

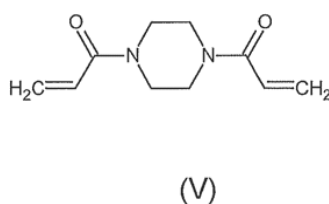
9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que R₅ se escoge de -H o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NHCH₃.

10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que R5 es -H y R4 es -alquileo(C₁-C₆) -Si(O-alquilo(C₁-C₃))₃, preferiblemente -CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH₂CH₃)₃, o -alquileo-OH, preferiblemente -CH₂-CH₂-OH; o R5 es alquilo(C₂-C₁₂)-NHR₆, donde R6 es preferiblemente CH₃ o alquilo, y R₄ es CH₃ o alquilo; o R5 es -alquileo(C₂-C₁₂)-NHR₆, donde R6 es un alquilo(C₁- C₃), preferiblemente -CH₃, y R₄ es CH₃.

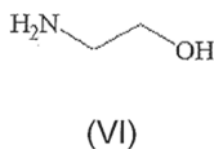
5 11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en la que bisacrilamida de fórmula (II) se escoge de: N,N'-Metilénbisacrilamida (MBA) de fórmula (IV):



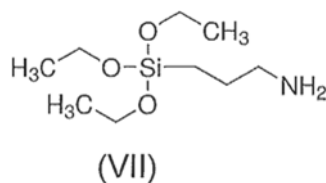
10 o es diacroilpiperazina de fórmula (V):



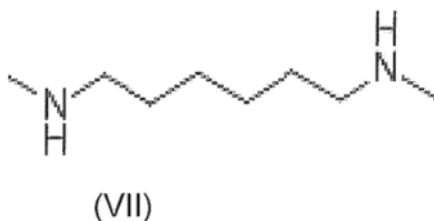
15 12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en la que dicha amina de fórmula (III) se escoge de una o más de las siguientes aminas:



20 2-Aminoetanol (EtA),



25 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES),



N,N'-dimetil-6-hexanodiamina (N₂C₆).

30 13. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en la que dicho polímero de poliamidoamina se obtiene a partir de la reacción de dicha bisacrilamida de fórmula (II) con al menos una, al menos dos, al menos tres o cuatro de las aminas indicadas en la reivindicación 12.

35 14. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho polímero de poliamidoamina de fórmula (I) se obtiene a partir de la reacción de

- MBA:EtA, preferiblemente en una proporción de 1:1; o

- MBA:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:1; o;

ES 2 646 948 T3

- MBA:EtA:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.3-0.9:0.7-0.1; o
 - MBA:EtA: N₂C₆:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.5-0.65:0.2-0.05:0.3; o
 - 5 - MBA: N₂C₆:APTES, preferiblemente en una proporción de 1:0.1:0.9; o
 - MBA: N₂C₆:EtA, preferiblemente en una proporción de 1:0.1:0.9.
- 10 15. Una composición conservante, con una base de solvente acuoso y/u orgánico, para recubrir madera, papel, piedra y materiales de construcción litoides que comprende un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 15 16. Un polímero de poliamidoamina de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, con exclusión de la fórmula (I) del polímero que puede obtenerse mediante la reacción de bisacrilamida de fórmula (II) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) de fórmula (VII).
17. El polímero de acuerdo con la reivindicación 16, en la que la fórmula (I) también excluye el polímero que se puede obtener mediante la reacción de bisacrilamida de fórmula (II) con 2-aminoetanol (EtA) de fórmula (VI).