

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 605**

51 Int. Cl.:

C08L 83/08 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

C23C 22/28 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 14182564 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2813550**

54 Título: **Sistemas de silano acuosos basados en bis(trialcoxisililalquil)aminas**

30 Prioridad:

28.08.2007 DE 102007040807

01.02.2008 DE 102008007261

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

23.06.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)

Rellinghauser Straße 1-11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

ALBERT, PHILIPP;

JUST, ECKHARD;

WASSMER, CHRISTIAN y

STANDKE, BURKHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 768 605 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 bis(trialcoxisililalquil)aminas

5 La invención se refiere a una composición acuosa de compuestos de silicio bis-aminofuncionales que está esencialmente exenta de disolventes orgánicos y que tampoco durante la reticulación libera ya esencialmente alcohol alguno, así como a procedimientos para su preparación, al igual que también a su uso, por ejemplo para la hidrofobización u oleofobización de superficies metálicas o de vidrio.

10 Un interés creciente lo encuentran sistemas de silano acuosos que contienen menos o no contienen disolventes orgánicos y, por lo tanto, son menos contaminantes. No obstante, sistemas de silano acuosos estables no se pueden preparar simplemente mediante mezcladura de silanos con agua, ya que muchos silanos no son solubles en la fase acuosa y se hidrolizan y condensan al contacto con el agua.

15 Por ejemplo, el documento DE 10 2005 004 872 A1 describe la preparación de emulsiones de aceite-en-agua acuosas basadas en alcoxisilanos y sus polímeros condensados en presencia de un emulsionante. La emulsión se prepara en un homogeneizador de alta presión. Las emulsiones acuosas pasan a emplearse en el tratamiento de superficies, p. ej., de materiales de construcción, minerales porosos. En el caso de la aplicación, mediante la hidrólisis se continúan liberando alcoholes.

20 La preparación de aminopolisiloxanos hidrosolubles se describe en el documento EP 0 590 270 A2. Los aminosilanos se mezclan en una solución alcohólica al 50 % con una cantidad correspondiente de agua, que corresponde al contenido en silicio 0,25 a 4 veces molar de los silanos empleados y se anhídroliza a 60 °C. Bajo las condiciones del procedimiento mencionadas se producen precipitaciones en el caso de utilizar grandes cantidades de agua durante la síntesis de los hidrolizados. Los productos obtenidos son seguidamente solubles en agua. Lo desventajoso es el elevado contenido de disolventes orgánicos y el bajo punto de inflamación ligado a ello. El endurecimiento de una mezcla acuosa diluida de polisiloxanos tiene lugar a 80 °C.

25 El documento DE 103 35 178 A1 da a conocer la preparación de sistemas de silano diluibles con agua, p. ej., de una mezcla a base de 3-aminopropiltrialcoxisilano y bis(trialcoxisililpropil)amina en disolventes alcohólicos. Esta mezcla de silanos se hidroliza parcialmente con una cantidad de agua molar definida. La mezcla de silanos no está exenta de VOC (siglas inglesas de compuestos orgánicos volátiles) con un contenido en alcohol de 25 a 99,99 %.

30 En el documento US 5 051 129 se da a conocer una composición de una solución acuosa de un aminosilano hidrosoluble y un alquiltrialcoxisilano. La preparación tiene lugar mediante la adición de una cantidad definida de agua a la mezcla de silanos y el subsiguiente atemperamiento a 60 °C. La mezcla de silanos, así preparada, se disuelve en una relación determinada en agua y sirve para la hidrofobización de superficies.

35 El documento EP 0 716 128 A1 da a conocer composiciones con contenido en organopolisiloxano, basadas en agua, procedimientos para su preparación como también su uso. Mediante mezcladura de aminoalquilalcoxisilanos hidrosolubles con alquiltrialcoxisilanos y/o dialquildialcoxisilanos y adición de agua a un valor del pH definido se forman composiciones con contenido en organopolisiloxano. El alcohol de la hidrólisis resultante se separa de forma destilativa. Por lo tanto, se obtienen composiciones con contenido en polisiloxano acuosas exentas de VOC que pueden emplearse para la hidrofobización de superficies, materiales de construcción minerales y otras aplicaciones.

40 El documento EP 1 031 593 A2 da a conocer sistemas de silano acuosos consistentes en productos de reacción de la reacción de aminoalquiltrialcoxisilanos y bis-sililaminosilanos. Estas soluciones acuosas, basadas en la única hidrólisis de bis-sililaminosilanos, no han de ser susceptibles de aplicación, ya que tienden a la gelificación y a la floculación.

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

45 El documento US 6.955.728 B1 describe la aplicación de acetoxisilanos en combinación con otros silanos en soluciones acuosas y la aplicación sobre metales. Entre otros, se emplean también bis(trialcoxisililpropil)aminas en combinación con acetoxisilanos. No se hace declaración alguna sobre la estabilidad de las soluciones acuosas. Para la venta, se aconsejan concentrados no hidrolizados en forma de un sistema de 2 componentes o bien de un concentrado previamente mezclado, anhídrico, con el fin de evitar una condensación de los silanos. Las soluciones acuosas contienen después de la mezcladura siempre al alcohol de la hidrólisis.

El documento WO 2006/010666 A1 se refiere a sistemas acuosos a base de co-condensados de bloque que se preparan a partir de alquiltrialcoxisilanos y un co-condensado a base de un silano fluorado con un aminosilano y eventualmente un co-condensado a base de un aminosilano con un alquilsilano.

5 En el documento WO 2004/076717 A1 se emplean bis-sililaminosilanos en combinación con otros silanos y un quelato de metal en soluciones acuosas. Los silanos son hidrolizados en parte mediante un envejecimiento de al menos 2 semanas en concentrados acuosos. A continuación, se añade un quelato de metal y se continúa diluyendo con agua. Además de ello, todas las formulaciones acuosas siguen conteniendo el alcohol procedente de la hidrólisis. Los sistemas acuosos se emplean para el tratamiento previo de superficies metálicas.

10 El documento WO 2004/076718 A1 se refiere a un procedimiento para el revestimiento de una superficie metálica con una solución acuosa que contiene un silano parcialmente hidrolizado, tal como, p. ej., bis-sililaminosilano, y un silano con contenido en flúor parcialmente hidrolizado. Mediante el empleo del silano con contenido en flúor se mejora la hidrofobia y la estabilidad frente a la corrosión del sistema de revestimiento. El alcohol de la hidrólisis no se separa de los sistemas.

15 El documento US 5 206 285 describe la preparación y el uso de productos de adición basados en agua a base de un epoxisilano y un aminosilano primario. Los sistemas de silano acuosos no están exentos de disolvente. Se emplean para el revestimiento de metales y han de mejorar la estabilidad frente a la corrosión.

20 En el documento EP 1 760 128 A1 se da a conocer una composición acuosa de inductor de la adherencia, consistente en dos componentes, en donde uno de los componentes comprende organosiloxanos sin enlaces Si-O-Si y un tensioactivo anhidro, y el segundo componente es acuoso. Además, se reivindica su uso en procedimientos para el pegado o el sellado. Un componente del inductor de la adherencia puede contener un bis-sililaminosilano.

El documento DE 10 2004 037 045 A1 reivindica materiales nanocompuestos de silano acuosos, que se preparan a partir de glicidiloxipropilalcoxisilanos y soles de sílice acuosos en presencia de un catalizador de la hidrólisis. Los sistemas acuosos están prácticamente exentos de disolvente y son adecuados para revestimientos de metales. Lo desventajoso son las elevadas temperaturas de reticulación de 200 °C.

25 El documento EP 1031593 da a conocer composiciones basadas en agua de compuestos de silicio amino-funcionales.

30 Misión de la presente invención era proporcionar composiciones acuosas y exentas de VOC a base de alcoxisilanos bis-aminofuncionales que puedan emplearse de múltiples maneras, en particular que presenten buenas propiedades hidrofóbicas, protectoras frente a la corrosión y/o de imprimación, y preferiblemente que se reticulen a bajas temperaturas.

El problema se resuelve de acuerdo con las reivindicaciones.

35 Sorprendentemente, se encontró que se pueden obtener composiciones acuosas estables, esencialmente exentas de alcoholes, basadas en compuestos de silicio, a partir de alcoxisilanos bis-aminofuncionales con alcoxisilanos organofuncionales, en particular con alcoxisilanos alquilfuncionales, en donde los compuestos de silicio se presentan en particular esencialmente hidrolizados por completo. Además, estas composiciones se reticulan ya a bajas temperaturas.

40 Por reticulan se entiende la condensación de los compuestos de silicio y, en particular, la condensación con funcionalidades de sustratos. Con ello, y eventualmente, mediante interacciones o reacciones tales como, por ejemplo, una formación de complejos de las funciones amino de los compuestos de silicio con funcionalidades de sustratos, se configuran capas estables, resistentes al agua de cocción.

45 Aplicado sobre una placa de vidrio, superficie metálica u otras superficies de sustrato, la composición con contenido en co-condensados se reticula rápidamente con el sustrato y forma una capa hidrofóbica de elevada resistencia. De esta forma, los sistemas de silano reticulados a temperatura ambiente no se desprenden tampoco en agua hirviendo de nuevo de la superficie de vidrio o metálica. También los sistemas de silano basados en co-condensados a base de alcoxisilanos bis-aminofuncionales, tales como bis(trietoxisilano)amina o bien bis(trimetoxisilano)amina, con n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano (PTMO), 3-glicidoxipropiltriethoxisilano (GLYEO), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), metacriloxipropiltriethoxisilano (MEEO), metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO), N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano (VTMO), N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® 1189), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), 3-mercaptopropiltriethoxisilano (MTEO), N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), alcoxisilanos funcionalizados con polietilenglicol, tetraetoxisilano (Dynasytan A),

5 tetrametoxisilano (Dynasytan M), metiltrietoxisilano (MTES), metiltrimetoxisilano (MTMS), bis(trietoxisililpropil)tetrasulfano (Si 69), bis(trietoxisililpropil)disulfano (Si 266), bis(trimetoxisililpropil)disulfano, bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfano, vinyltrietoxisilano (VTEO), 1-aminometiltrietoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-metacriloxi-metiltrimetoxisilano, 1-metacriloximetiltrietoxisilano, 1-mercaptometil-trietoxisilano, 1-mercaptometiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano (Dynasytan® OTEO), octiltrimetoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-metildimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropilmetildietoxisilano, ureidopropiltrimetoxisilano, ureidopropiltrietoxisilano, tridecafluorooctiltrietoxisilano, tridecafluorooctiltrimetoxisilano, Dynasytan® 1151 (hidrolizado de aminosilano exento de alcohol), Dynasytan® HS 2627 (co-condensado exento de alcohol a base de aminosilano y alquilsilano), Dynasytan® HS 2776 (co-condensado acuoso, exento de alcohol a base de diaminosilano y alquilsilano), Dynasytan® HS 2909 (co-condensado acuoso, exento de alcohol a base de aminosilano y alquilsilano), Dynasytan® HS 2926 (producto acuoso, exento de alcohol basado en epoxisilano), Dynasytan® SIVO 110 (producto acuoso, exento de alcohol basado en epoxisilano), presentan esta elevada resistencia sobre una capa de sustrato.

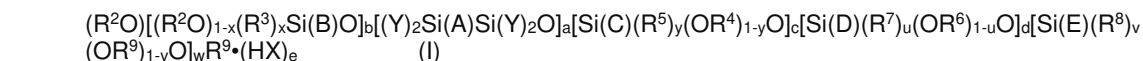
15 De particular relevancia es el hecho de que la hidrofobia y reactividad de la superficie endurecida pueda ser ajustada de manera preestablecida mediante la combinación especial de los silanos. Sin embargo, siempre es premisa la presencia de al menos un compuesto bis-aminofuncional o bien de sus productos de hidrólisis y/o condensación en la composición esencialmente exenta de disolvente, tal como, por ejemplo, de bis(trialcoxisilano)amina, con el fin de obtener la baja temperatura de endurecimiento. Por lo tanto, incluso sistemas de silano acuosos a base de alcoxisilanos sustituidos de otra manera se endurecen a bajas temperaturas, en la medida en que como componente adicional esté presente un compuesto bis-aminofuncional. Incluso mediante co-condensación con fluorosilanos se pueden preparar sistemas de silano acuosos que se endurecen a temperatura ambiente, es decir, en particular se reticulán con las funcionalidades reactivas de la superficie del sustrato y/o pasan a formar parte de interacciones o reacciones y forman superficies oleóforas estables.

25 De acuerdo con una forma de realización, es posible mediante el uso de la composición de acuerdo con la invención acuosa, esencialmente exenta de disolventes, con contenido en compuestos de silicio bis-aminofuncionales junto en mezclas con otros sistemas de silano, modificar positivamente las propiedades del producto de estos sistemas de silano. Por ejemplo, la temperatura de endurecimiento de estos sistemas de silano puede disminuirse sin una influencia negativa sobre el comportamiento.

30 El espectro de aplicación de los sistemas de silano acuosos de acuerdo con la invención es muy variado, así pueden emplearse como agentes de hidrofobización sobre los más diversos sustratos, tales como, p. ej., vidrio u hormigón, ladrillo, arenisca, etc. En combinación con fluorosilanos - en forma de co-condensado o mezcla - , pueden obtenerse, además, sustratos con propiedades oleóforas y anti-grafiti y/o anti-huella dactilar. Otros sectores de aplicación resultan en la imprimación de superficies de sustrato, tales como, por ejemplo, vidrio, metal, hormigón, arenisca, ladrillo y otros sustratos inorgánicos, etc. Mediante la imprimación de, p. ej., superficies metálicas, se alcanza la adherencia de la capa de cubrición y, con ello, también una protección frente a la corrosión mejorada. Además de ello, los sistemas de silano acuosos a base de compuestos de silano bis-aminofuncionales pueden emplearse también para la consolidación de la roca o en formulaciones acuosas de pinturas.

40 Los contenidos en porcentaje en peso en la composición (producto final) indicados en lo que sigue reflejan la proporción del o de los compuestos de alcoxisilano empleados antes de la reacción de acuerdo con la invención y de la separación del alcohol de la hidrólisis a partir de la mezcla de reacción.

45 Composiciones de acuerdo con la invención, denominadas en lo que sigue también sistemas de silano, contienen esencialmente compuestos de silicio bis-aminofuncionales hidrosolubles, en particular compuestos de silicio esencialmente exentos de grupos alcoxi, y agua, en particular los compuestos de silicio se derivan de alcoxisilanos y presentan elementos estructurales reticulantes que forman estructuras en forma de cadena, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas en el espacio, correspondiendo, por ejemplo, al menos una estructura de forma ideal a la fórmula general I, o bien se puede preparar conforme a la fórmula I ideal, véase también el Esquema I,



en donde en los elementos estructurales derivados de alcoxisilanos

- A corresponde a un radical bis-aminoalquilo,
- B corresponde a un radical aminoalquilo,
- C corresponde a un radical alquilo,
- 55 - D corresponde a un radical epoxi o éter y
- E corresponde a un radical organofuncional,

- Y corresponde a OR^1 , o en estructuras reticuladas y/o reticuladas en el espacio, independientemente uno de otro, OR^1 u $O_{1/2}$,
- en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^6 y/o R^9 corresponden esencialmente a hidrógeno y R^3 , R^5 , R^7 y/o R^8 corresponden a radicales organofuncionales,
- 5 - HX representa un ácido, en donde X es un radical ácido inorgánico u orgánico,
- con $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq u \leq 1$, $v = 0$ o 1 , $a \geq 1$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $w \geq 0$, $e \geq 0$, en particular e es ≥ 1 y $(a+b+c+d+w)$ es ≥ 2 ,
- en donde la composición está esencialmente exenta de disolventes orgánicos y durante la reticulación no libera ya esencialmente alcohol alguno, en donde el contenido de disolventes orgánicos de la composición
- 10 es menor que 5 % en peso, y
- presenta un valor del pH entre 1 y 5,4.

En particular, la composición presenta un punto de inflamación por encima de 90 °C.

15 Por un elemento estructural de una unidad de siloxano o bis-siloxano monomérica se entiende en este caso la unidad constructiva individual M, D, T o Q, es decir, el silano alcoxi-sustituido, el silano hidrolizado formado a partir del mismo y/o el producto de condensación. De acuerdo con la invención los elementos estructurales, en particular los siguientes elementos estructurales $(R^2O)[(R^2O)_{1-x}(R^3)_xSi(B)O]_b$, $[(R^2O)_{1-x}(R^3)_xSi(B)O]_b$, $[(Y)_2Si(A)Si(Y)_2O]_a$, $(Y)[(Y)_2Si(A)Si(Y)_2O]_a$, $[Si(C)(R^5)_y(OR^4)_{1-y}O]_c$, $[Si(C)(R^5)_y(OR^4)_{1-y}O]R^4_c$, $[Si(D)(R^7)_u(OR^6)_{1-u}O]_d$, $[Si(D)(R^7)_u(OR^6)_{1-u}O]R^6_d$, $[Si(E)(R^8)_v(OR^9)_{1-v}O]_w$ y/o $[Si(E)(R^8)_v(OR^9)_{1-v}O]_wR^9$, forman estructuras en forma de cadena, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas en el espacio, con una distribución de los elementos estructurales y/o condensados de

20 bloque de los elementos estructurales estadística y/o desordenada, véase, por ejemplo, el Esquema I. La fórmula general I no reproduce la estructura o composición realmente presente. Corresponde a una posibilidad de representación idealizada. La composición contiene preferiblemente compuestos de silicio que se forman mediante co-hidrólisis y/o co-condensación y/o condensación de bloque estadística y/o desordenada de los elementos estructurales mencionados, basados en los alcoxisilanos sustituidos de acuerdo con la invención con radicales A, B, C, D o E, y/o se forman bajo las condiciones de ensayo elegidas.

25

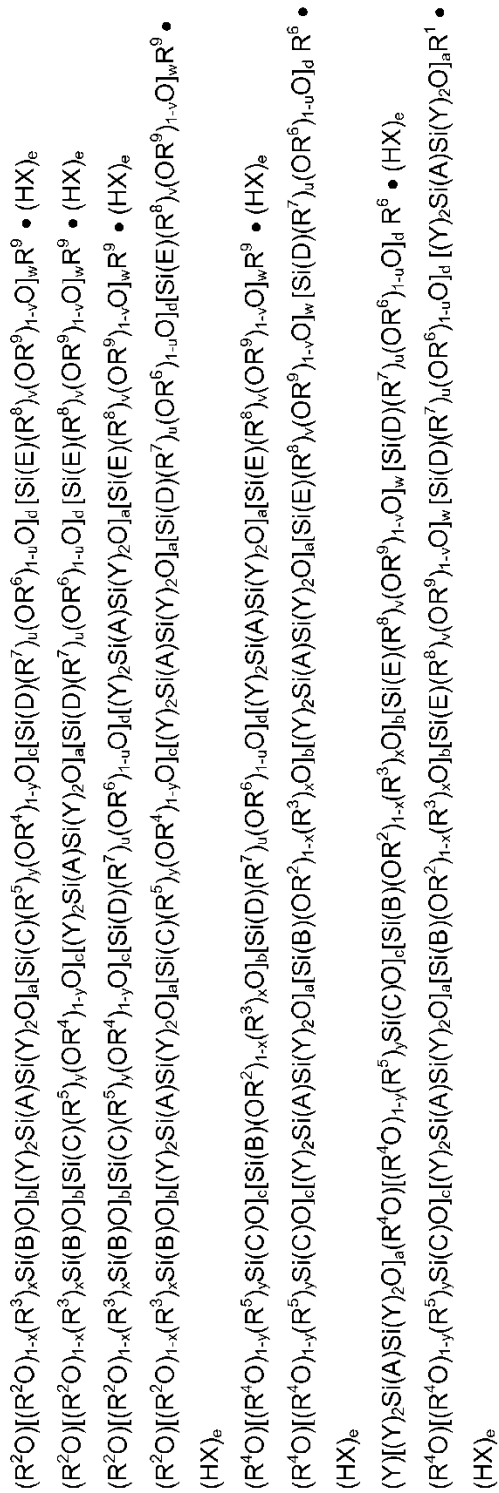
El modelo de sustitución es válido de manera correspondiente también para los sistemas de silano/compuestos de silicio en forma de cadena, cíclicos, reticulados y/o reticulados en el espacio no representados en forma idealizada, en donde Y corresponde a un OR^1 o en estructuras reticuladas y/o reticuladas en el espacio, independientemente uno de otro, OR^1 u $O_{1/2}$ - en un enlace de siloxano - , R^1 , R^2 , R^4 , R^6 y/o R^9 corresponden esencialmente a hidrógeno, en donde en estructuras reticuladas y/o reticuladas en el espacio pueden formarse también a partir de los radicales OR^2 , OR^4 , OR^6 y/o OR^9 , en cada caso independientemente uno de otro, compuestos de alcoxisilano con $O_{1/2}$, o bien estos radicales, independientemente uno, pueden presentarse como $O_{1/2}$ y R^3 , R^5 , R^7 y/o R^8 corresponden a radicales organofuncionales, A corresponde a un radical bis-aminoalquilo, B corresponde a un radical aminoalquilo, C corresponde a un radical alquilo, D corresponde a un radical epoxi o éter y E corresponde a un radical organofuncional. En el Esquema I se representan a modo de ejemplo, no de forma excluyente, posibles variantes de

30

35 representación idealizadas de la fórmula general I.

Esquema I:

Variantes de representación a modo de ejemplo, representadas de forma no excluyente, posibles idealizadas de la fórmula general I



Por composición que está esencialmente exenta de disolventes orgánicos se han de entender composiciones que, a excepción de contenidos muy pequeños, no contienen ya disolventes orgánicos, en particular alcoholes, tales como metanol, etanol o propanol. Conforme a la definición, también el alcohol de la hidrólisis, formado durante la hidrólisis de los alcoxisilanos se separó casi por completo de estas composiciones. Como composición esencialmente exenta de disolventes orgánicos, en particular exenta de alcoholes y/o grupos alcoxi, es decir, tampoco durante la reticulación se libera ya esencialmente alcohol alguno, se considera una composición cuando el contenido es menor que 5 % en peso, en particular, menor que 4 % en peso, preferiblemente por debajo de 2 % en peso, en particular por debajo de 1 % en peso, de manera particularmente preferida por debajo de 0,5 % en peso o por debajo de 0,1 % en peso. En particular, el contenido del compuesto de silicio asciende a 1 hasta 40 % en peso, en particular a 5 hasta 40 % en peso, preferiblemente a 7,5 hasta 40 % en peso, de manera particularmente preferida a 12,5 hasta 40 % en peso.

Composiciones bis-aminofuncionales de acuerdo con la invención contienen al menos un elemento estructural bis-aminofuncional, basado en un silano bis-aminofuncional de la fórmula II y se reticulan a temperaturas a partir de 0 °C, en particular a partir de 5 °C, preferiblemente entre 5 y 30 °C, de manera particularmente preferida entre 15 y 25 °C. Composiciones con propiedades extraordinarias se reticulan entre 5 y 30 °C en el espacio de 24 horas, en particular en el espacio de 12 horas, preferiblemente en el espacio de 2 horas.

Composiciones bis-aminofuncionales de acuerdo con la invención contienen al menos un elemento estructural bis-aminofuncional basado en una bis(trialcoxisilano)amina, en donde los numeradores de los elementos estructurales son $b \geq 0$, $a \geq 1$, $c \geq 1$, $d \geq 0$, $w \geq 0$ y $e \geq 1$. Se prefieren combinaciones de al menos una bis(trialcoxisililalquil)amina, bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina y/o bis-N,N'-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina, en particular de bis(trietoxisililpropil)amina ((H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, Bis-AMEO), bis(trimetoxisililpropil)amina ((H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, Bis-AMMO), Bis-DAMO ((H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃) y/o Bis-TRIAMO ((H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃), siendo particularmente preferida bis(trietoxisililpropil)amina ((H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, Bis-AMEO), con un alquilalcoxisilano, en particular con n-propiltriethoxisilano (PTEO), n-propiltrimetoxisilano (PTMO), dimetildimetoxisilano (DMDMO), dimetildietoxisilano, n-octiltrialcoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano (Dynasytan® OTEO), octiltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano y/o metiltriethoxisilano, en donde los silanos pueden estar sustituidos tanto con metoxi como con etoxi. Relaciones ponderales convenientes en las que se pueden emplear los eductos entre sí y luego se presentan también de manera correspondiente en la composición, son silano bis-aminofuncional a silano alquilfuncional de 3:1 a 1:2.

Preferiblemente, los compuestos de silicio se presentan en la composición con un contenido global de 5 a 35 % en peso o también de 7,5 a 35 % en peso, en particular con 12,5 a 35 % en peso, preferiblemente con 15 a 35 % en peso, de manera particularmente preferida con 15 a 30 % en peso. Conveniente también puede ser una composición con un contenido de 1 a 12,5 % en peso, en particular de 1 a 7,5 % en peso del compuesto de silicio, esto puede tener lugar, en particular, mediante la dilución ulterior de la composición, por ejemplo poco antes de su uso como agente para el tratamiento y/o la modificación de sustratos.

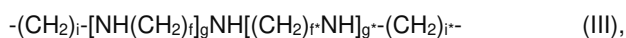
Si la composición se compone de silanos con $a \geq 1$ y b, c y $d = 0$ o a base de silanos con $a \geq 1$ y $b \geq 1$ y $c, d = 0$, los compuestos de silicio se presentan preferiblemente con un contenido global de 12,5, preferiblemente 15 a 35 % en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 30 % en peso en la composición.

En donde, en general, todas las composiciones son particularmente estables cuando el valor del pH se encuentra en el intervalo entre 1,0 y 5,4, en particular entre 3,0 y 5,4, de preferencia entre 3,0 y 4,8, de manera particularmente preferida entre 3,5 y 4,8. Convenientemente, en las composiciones esencialmente exentas de disolvente, que también durante la reticulación no liberan ya esencialmente alcohol alguno, el valor del pH puede ajustarse también de manera que los compuestos de silicio sigan siendo todavía hidrosolubles y/o estables. Por norma general, esto puede darse hasta un valor del pH de aproximadamente 6,0 o también un poco por encima del mismo.

En las composiciones de acuerdo con la invención, A corresponde a un elemento estructural tal como [(Y)₂Si(A)Si(Y)₂O]_a, en particular en la fórmula general I, un radical bis-aminoalquilo derivado de la fórmula general II



representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

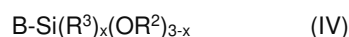


en donde i, i^*, f, f^*, g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 0$ a 8, f y/o $f^* = 1, 2$ o 3, g y/o $g^* = 0, 1$ o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, en donde i y/o i^* corresponde,

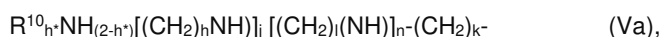
en particular, a uno de los números 1, 2, 3 o 4, preferiblemente a 3, de manera particularmente preferida es bis(trietoxisililpropil)amina [(H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, Bis-AMEO] con i, i* = 3 und g, g* = 0.

Otros alcoxisilanos bis-aminofuncionales preferidos son:

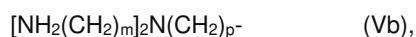
- 5 (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (Bis-AMMO), (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (Bis-DAMO),
 (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (Bis-TRIAMO), bis(dietoximetilsililpropil)amina,
 bis(dimetoximetilsililpropil)amina, bis(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina,
 bis(dietoximetilsililmetil)amina,
 (H₃CO)₂(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₂(CH₃) y/o
 10 (H₃CO)₃(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₂(CH₃). En las composiciones de acuerdo con la
 invención, B corresponde a un elemento estructural tal como (R²O)[(R²O)_{1-x}(R³)_xSi(B)O]_b, en particular en la fórmula
 general I, un radical aminofuncional derivado de la fórmula general IV



- 15 con x = 0 o 1, en donde R² es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal y/o ramificado, R³ es un radical alquilo
 con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o un radical arilo y B corresponde a uno de los siguientes
 grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



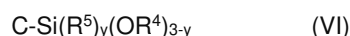
en donde 0 ≤ h ≤ 6; h* = 0, 1 o 2; j = 0, 1 o 2; 0 ≤ l ≤ 6; n = 0, 1 o 2; 0 ≤ k ≤ 6 y R¹⁰ corresponde a un radical bencilo,
 arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



- 20 en donde 0 ≤ m ≤ 6 y 0 ≤ p ≤ 6. Preferiblemente, son k = 3, n = 1 o 2, l = 1, 2 o 3 y j = 0, de manera particularmente
 preferida son k = 3, n = 1 o 2, l = 2 y j = 0; m = 2 y p = 3 para un radical N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilo.

- Ejemplos de aminoalquilalcoxisilanos utilizables de manera preferida son: aminopropiltrimetoxisilano
 (H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, AMMO), aminopropiltriethoxisilano (H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, AMEO), diaminoetilen-3-
 propiltrimetoxisilano (H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, DAMO); triaminodietilen-3-propiltrimetoxisilano
 25 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (TRIAMO), aminopropilmetildietoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, 2-
 aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-metil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-fenil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-trietoxisilano,
 2-aminoetil-metil-dietoxisilano, 2-aminoetil-trietoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltriethoxisilano, 6-amino-n-hexil-
 triethoxisilano, 6-amino-n-hexiltrimetoxisilano, 6-amino-n-hexil-metil-dimetoxisilano, así como, en particular, 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-aminometiltriethoxisilano, N-butil-1-
 aminometilmetildimetoxisilano, N-butil-1-aminometiltrimetoxisilano, N-butil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, N-formil-3-
 aminopropiltriethoxisilano, N-formil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildimetoxisilano y/o N-formil-
 35 1-aminometilmetildietoxisilano, o sus mezclas.

Además, C corresponde, en un elemento estructural, por ejemplo en [Si(C)(R⁵)_y(OR⁴)_{1-y}O], en la composición de
 acuerdo con la invención, en particular en la fórmula general I, a un radical alquilo derivado de la fórmula general VI

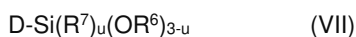


- 40 con y = 0 o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵
 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴
 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal y/o ramificado. Preferiblemente, y = 0 o 1, en donde C
 corresponde a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal o ramificado, preferiblemente a un radical metilo, etilo,
 de manera particularmente preferida n-propilo, iso-propilo u octilo, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 8
 45 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente a un radical metilo, etilo, de manera particularmente
 preferida n-propilo, iso-propilo y/u octilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C lineal y/o
 ramificado de manera particularmente preferida a un radical metilo, etilo y/o, iso-propilo o n-propilo.

Ejemplos de ello 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, propitriethoxisilano,

isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, n-hexil-trietoxisilano, ciclohexil-trietoxisilano, n-propil-tri-n-butoxisilano, n-propil-trimetoxisilano, n-propil-trietoxisilano, isobutil-trietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrietoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, octadecilmetildietoxisilano, octadecilmetildimetoxisilano, hexadecilmetildimetoxisilano y/o hexadecilmetildietoxisilano, así como mezclas de estos silanos.

En las composiciones de acuerdo con la invención, D corresponde en un elemento estructural, por ejemplo en $[\text{Si}(\text{D})(\text{R}^7)_u(\text{OR}^6)_{3-u}]$, en particular en la fórmula general I, a un radical epoxi o éter derivado de la fórmula general VII



con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R^7 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y R^6 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal y/o ramificado. Convenientemente, el radical polialquilglicol se elige del grupo de polietilenglicol-3-propilo (PEG-propilo), polipropilenglicol-3-propilo, polimetilenglicol-3-propilo o de co-polímeros con grupos propilenglicol y etilenglicol, por ejemplo con una distribución estadística o polímeros de bloque, en donde los grupos polialquilenglicol presentan preferiblemente un grado de distribución medio de aproximadamente 3 a 14 grupos alquilenglicol por molécula.

E corresponde en un elemento estructural, por ejemplo como elemento estructural $[\text{Si}(\text{E})(\text{R}^8)_v(\text{OR}^9)_{3-v}]_w\text{R}^9$ a la composición de acuerdo con la invención, en particular en la fórmula general I, a un radical organofuncional derivado de la fórmula general VIII



con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, en donde E corresponde a un radical $\text{R}^8\text{-Y}_m\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{-}$ y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, y/o E corresponde a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico. De acuerdo con una forma de realización preferida, E corresponde a un grupo $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_r(\text{CH}_2)_s$, en donde r representa un número entero de 0 a 9, s es igual a 0 o 2, de manera particularmente preferida, r es igual a 5 y s es igual a 2, un grupo $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2$ o un grupo $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)$ o un grupo C_6F_5 . De acuerdo con una forma de realización conveniente, E corresponde a un radical sulfanalquilo de la fórmula general IX con $\text{-(CH}_2\text{)}_q\text{-X-(CH}_2\text{)}_q\text{-Si}(\text{R}^8)_v(\text{OR}^9)_{3-v}$ (IX), en donde $q = 1, 2$ o 3 , $\text{X} = \text{S}_p$, en donde p es por término medio 2 o bien 2,18 o es por término medio 4 o bien 3,8, con una distribución de 2 a 12 átomos de azufre en la cadena, y v, R^8 y R^9 están definidos como precedentemente. Los silanos resultantes, en los que E corresponde a la fórmula general IX pueden ser, por ejemplo, Bis(trietoxisililpropil)disulfano (Si 266), Bis(trimetoxisililpropil)disulfano, bis(trimetoxisililpropil)tetrasulfano (Si 69), bis(trimetoxisililpropil)terasulfano, bis(trimetoxisililmetil)disulfano, bis(trimetoxisililmetil)disulfano, bis(trimetoxisililpropil)disulfano, bis(dietoximetilsililpropil)disulfano, bis(dietoximetilsililpropil)disulfano, bis(dimetoximetilsililmetil)disulfano, bis(dietoximetilsililmetil)disulfano, bis(dietoximetilsililpropil)tetrasulfano, bis(dimetoximetilsililpropil)tetrasulfano, bis(dimetoximetilsililmetil)tetrasulfano y/o bis(dietoximetilsililmetil)tetrasulfano. De acuerdo con otra forma de realización conveniente, E corresponde a un radical metoxi, etoxi, iso-propoxi o n-propoxi, en donde v es = 0, de modo que el compuesto de la fórmula general VIII corresponde a un tetraalcoxisilano. Tetraalcoxisilanos habituales son tetrametoxisilano o tetraetoxisilano.

Compuestos de la fórmula general VIII particularmente preferidos son: tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-1-trimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-1-trietoxisilano o correspondientes mezclas con contenido en silanos derivados de los mismos o 3,3,3-trifluoropropil-trimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropil-ciclohexil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropilfenil-dietoxisilano, 3,3,3-trifluoropropil-trietoxisilano, 3,3,3,2,2-pentafluoropropil-metil-dimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiloxietil-trimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropilmercaptoetil-trimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiloxietil-metil-dimetoxisilano, así como, en particular, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-trimetoxisilano y tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctil-trietoxisilano, así como acriloxipropiltrialcoxisilano, metilacriloxipropiltrialcoxisilano, en donde el radical alcoxi puede ser reemplazado tanto por radicales metoxi, etoxi o también propoxi. Compuestos adecuados son, asimismo, metacriloximetiltrietoxisilano, metacriloxi-metiltrimetoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloxipropilmetildimetoxisilano, metacriloxipropil-metildietoxisilano, metacriloximetilmetildietoxisilano y/o metacriloximetil-metildimetoxisilano.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención presentan un valor del pH en el intervalo de 1,0 y 5,4, en particular de 3,0 a 5,4, preferiblemente de 3,5 a 5,4, de manera particularmente preferida de 3,5 a 4,8. En este caso, pueden presentar en relación con los alcoxisilanos empleados originalmente para la preparación de la composición, un contenido de 5 a 35 % en peso de compuestos de silicio, en particular de 7,5 a 40 % en peso, preferiblemente de 10 a 40 % en peso, particularmente preferidos son 12,5 a 30 % en peso. Una ventaja de las composiciones es que permanecen siendo estables incluso en el caso de un contenido de 12,5 a 30 % en peso de compuestos de silicio a un valor del pH entre 2,0 y 5,4, en particular de 3,5 a 5,4, preferiblemente de 3,5 a 4,8, de manera particularmente preferida de 4,2 a 4,8.

10 Una composición se considera estable cuando a lo largo de un espacio de tiempo de al menos 2 meses, preferiblemente 6 meses a temperatura ambiente en un recipiente cerrado, de manera particularmente preferida a lo largo de 10 meses a la temperatura ambiente (20 a 25 °C) no forma un gel. Composiciones particularmente estables son estables a lo largo de 12 meses bajo las condiciones mencionadas. Alternativamente, composiciones particularmente estables pueden presentar una estabilidad de hasta 2 meses, en particular de 6 meses bajo condiciones de estrés. Por condición de estrés se entiende un almacenamiento en un recipiente cerrado a 60 °C.

15 El ajuste del valor del pH de la composición tiene lugar, por norma general, ya durante su preparación, de modo que puede suprimirse un posterior ajuste del valor del pH. Como ácidos para el ajuste del valor del pH, en particular en forma de HX, en donde X es un radical ácido inorgánico u orgánico, pasan a emplearse preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, un gel de sílice de carácter ácido, un sol de sílice de carácter ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Como soles de sílice entran en consideración, en particular, Levasil
20 100S como sol de sílice de carácter ácido, pero también ácido silícico precipitado, ácido silícico dispersado.

Como coadyuvantes y como componentes adicionales pueden añadirse a la composición cargas a escala nanométrica o cargas en general habituales. Éstas pueden ser también soles de sílice o geles de sílice neutros o de carácter básico. También pueden añadirse a la composición aditivos tales como coadyuvantes de flujo o, por ejemplo, catalizadores para la modificación de la velocidad de endurecimiento.

25 Composiciones igualmente de acuerdo con la invención, esencialmente exentas de disolvente, comprenden compuestos de silicio bis-aminofuncionales esencialmente hidrolizados por completo y esencialmente hidrosolubles, en donde al menos una estructura corresponde a la fórmula general (I) representada de forma idealizada con $b \geq 0$, $a \geq 1$, $c \geq 1$, $d \geq 0$ y/o $w \geq 0$ y $e \geq 1$ y en donde el valor del pH es < 12 , en particular, b puede ser = 0.

30 Las composiciones pueden componerse preferiblemente solo de agua, ácido y los compuestos de silicio derivados de los alcoxisilanos esencialmente hidrosolubles de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII y/o sus productos de co-condensación esencialmente hidrolizados por completo, hidrosolubles, en donde al menos una estructura corresponde a la fórmula general (I) representada de forma idealizada, y están esencialmente exentos de disolventes orgánicos. Así, composiciones de acuerdo con la invención pueden presentar ventajosamente un contenido en sustancias activas de dichos compuestos de silicio de 5 a 40 % en peso, preferiblemente de 7,5 a 35 %
35 en peso, en particular de 12,5 a 30 % en peso. Preferiblemente, el valor del pH de estas composiciones oscila entre 2,0 y 5,4. Otros aditivos para la estabilización de la composición no son, por norma general, necesarios. Otras composiciones de acuerdo con la invención, esencialmente exentas de disolvente, se componen de compuestos de silicio bis-aminofuncionales esencialmente hidrolizados por completo y esencialmente hidrosolubles, en donde al menos una estructura corresponde a la fórmula general (I) representada de forma idealizada con $b = 0$, $a \geq 1$, $c = 0$, $d = 0$, $w = 0$ y $e \geq 1$, y en donde en particular el contenido en bis-aminoalquilalcoxisilano de acuerdo con la definición anterior se presenta en la composición en al menos 12,5, en particular con 12,5 a 35 % en peso, preferiblemente con 15 a 35 % en peso de manera particularmente preferida con 15 a 25 % en peso, en donde el valor del pH preferiblemente durante el procedimiento de preparación y/o en la composición oscila entre 1,0 y 5,4, en particular entre 3,5 y 5,4, de manera particularmente preferida entre 3,5 y 4,8, de manera particularmente preferida entre 4,2 y
45 4,8. Incluso estas composiciones presentan una estabilidad al almacenamiento en recipientes cerrados de al menos 6 meses a la temperatura ambiente, preferiblemente 12 meses a la temperatura ambiente, en particular de hasta 5 meses a 60 °C. De acuerdo con una forma de realización conveniente, el contenido en bis-aminoalquilalcoxisilano en estas composiciones puede oscilar también en el intervalo de 1 a 12,5 % en peso, en particular entre 5 y 12,5 % en peso, oscilando el valor del pH preferiblemente durante el procedimiento de preparación y/o en la composición entre
50 1,0 y 5,4, en particular entre 3,5 y 5,4, preferiblemente entre 3,5 y 4,8, de manera particularmente preferida entre 4,2 y 4,8.

De acuerdo con otra forma de realización, la composición esencialmente exenta de disolvente se compone de compuestos de silicio bis-aminofuncionales esencialmente hidrolizados por completo y esencialmente hidrosolubles, en donde al menos una estructura corresponde a la fórmula general (I) representada en forma idealizada con $b \geq 1$,
55 $a \geq 1$, $c = 0$, $d = 0$, $w = 0$ y $e \geq 1$, y en donde la relación molar del alcoxisilano bis-aminofuncional al alcoxisilano aminofuncional es $\geq 1,0$ y en donde el valor del pH oscila entre 1,0 y 5,4, en particular entre 3,5 y 5,4,

preferiblemente entre 3,5 y 4,8. Estas composiciones son particularmente estables a una relación del alcoxilano bis-aminofuncional al alcoxilano aminofuncional de $\geq 1,2$, en particular de 2, cuando el valor del pH oscila entre 3,5 y 5,4, preferiblemente entre 3,5 y 4,8. En el caso de estas composiciones puede alcanzarse una estabilidad al almacenamiento de al menos 6, en particular de hasta 8 meses a 60 °C en un recipiente cerrado.

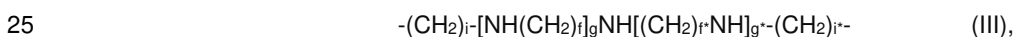
5 Composiciones alternativas, esencialmente exentas de disolvente, comprenden compuestos de silicio bis-aminofuncionales esencialmente anhídros, en particular con la condición de que al menos una estructura corresponda a la fórmula general (I) representada en forma idealizada con $b \geq 1$, $a \geq 1$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $w \geq 1$ y $e \geq 1$, en donde el valor del pH oscila preferiblemente entre 1,0 y 5,4, en particular entre 3,0 y 5,4, en particular entre 3,5 y 5,4, de manera particularmente preferida entre 3,5 y 4,5. Preferiblemente, con un contenido de 5 a 20 % en peso con relación a los compuestos de alcoxilano empleados, en donde el contenido en este caso del alcoxilano fluoro-
10 funcional puede oscilar entre 1 y 18 % en peso, preferiblemente entre 2 y 15 % en peso, de manera particularmente preferida entre 3 y 10 % en peso.

15 Además de ello composiciones de acuerdo con la invención se pueden diluir ventajosamente y prácticamente de manera arbitraria con agua o - en la medida en que se desee - con un disolvente hidrosoluble, por ejemplo, pero no de forma exclusiva, con metanol, etanol, isopropanol. En este caso, se puede ajustar prácticamente sin escalones el contenido en sustancia activa, es decir, el contenido de compuestos de silicio arriba mencionados, en una composición de acuerdo con la invención mediante dilución con agua y/o un disolvente acuoso a un contenido de 0,0001 a 40 % en peso.

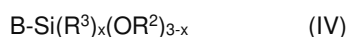
20 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos de silicio bis-aminofuncionales esencialmente hidrosolubles y esencialmente exentos de grupo alcoxi, agua y un ácido, en el que a) se disponen el agua, un ácido, eventualmente alcohol y/o eventualmente un catalizador y se hidrolizan al menos un bis-aminosilano de la fórmula II



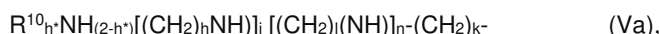
representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III



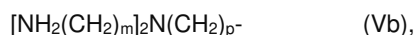
en donde i , i^* , f , f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 0$ a 8, f y/o $f^* = 1, 2$ o 3, g y/o $g^* = 0, 1$ o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, en donde i y/o i^* corresponde, en particular, a uno de los números 1, 2, 3 o 4, preferiblemente a 3, de manera particularmente preferida es el compuesto bis(trietoxisililpropil)amina [(H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, Bis-AMEO] con $i, i^* = 3$ und $g, g^* = 0$,
30 y/o sus productos de condensación y al menos un aminoalquilalcoxilano de la fórmula IV



con $x = 0$ o 1, en donde R^2 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



35 en 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 radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



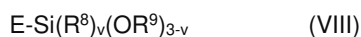
en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y/o sus productos de condensación y, eventualmente, al menos un alquilalcoxilano de la fórmula general VI



con $y = 0$ o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, y eventualmente al menos un radical epoxi- o éter-alcoxilano de la fórmula general VII



con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R^7 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y R^6 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical $R^8-Y_m-(CH_2)_s-$, en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, en donde el radical sulfanalquilo corresponde a la fórmula general IX con $-(CH_2)_q-X-(CH_2)_q-Si(R^8)_v(OR^9)_{3-v}$ (IX), en donde q = 1, 2 o 3, X = S_p , en donde p es por término medio 2 o bien 2,18 o es por término medio 4 o bien 3,8, con una distribución de 2 a 12 átomos de azufre en la cadena, y v, R^8 y R^9 están definidos como precedentemente,
- y el alcohol se separa esencialmente, encontrándose el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol entre 1,0 y 5,4.

De acuerdo con la invención, se emplean alquilalcoxisilanos bis-aminofuncionales de la fórmula II esencialmente no hidrolizados, en donde no hidrolizados significa que > 80 % en peso, en particular > 95 % en peso, en particular 98 % en peso del compuesto de silano bis-aminofuncional se añade todavía no hidrolizado a la mezcla de reacción. De acuerdo con una alternativa adicional de acuerdo con la invención, en el procedimiento se emplean solo al menos un alquilalcoxisilano bis-aminofuncional de la fórmula II y al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI. Compuestos particularmente preferidos son bis-AMEO, propiltrialcoxisilano (PTMO, PTEO), metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano. También estos alcoxisilanos se emplean en el procedimiento preferiblemente de forma no hidrolizada, de acuerdo con la definición anterior.

El ajuste del valor del pH de la composición tiene lugar, por norma general, ya durante su preparación, de modo que se puede suprimir un ajuste posterior del valor del pH. Como ácidos para el ajuste del valor del pH, en particular en forma de HX, en donde X es un radical ácido inorgánico u orgánico, pasan a emplearse preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, un gel de sílice de carácter ácido o un bien un sol de sílice de carácter ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Como sales de sílice entran en consideración, en particular, Levasil 100 S como sol de sílice de carácter ácido, pero también ácido silícico precipitado, ácido silícico dispersado. Como catalizador puede emplearse, por ejemplo, n-propilato de zirconio u otro catalizador habitual.

Por norma general, se disponen agua y un ácido y se añaden, se hidrolizan y eventualmente se condensan los silanos de la fórmula general II, IV, VI, VII y/u VIII y/o productos derivados de los mismos, tales como silanos protonados, productos de la hidrólisis, de co-condensación y/o condensación, sucesivamente y/o en forma de mezcla, en particular a un valor del pH entre 2,0 y 5,4, preferiblemente a un valor del pH entre 3,0 y 5,4. Mediante la adición ulterior de ácido, el valor del pH puede mantenerse o ajustarse durante el procedimiento. En este caso, pueden añadirse los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de la hidrólisis, de co-condensación, de condensación y/o sus mezclas en solución acuosa y/o alcohólica. Esto puede tener lugar de forma consecutiva o también en una mezcla. En el caso de una realización del procedimiento en una solución acuosa/alcohólica, mediante la adición de alcohol o una solución alcohólica de silano, la hidrólisis puede llevarse a cabo a un valor del pH por debajo de 12, es decir, también en el intervalo alcalino. A continuación, se separa esencialmente por completo de la mezcla de reacción el alcohol de la hidrólisis y, eventualmente, alcohol adicionalmente añadido. El ajuste del valor del pH puede tener lugar antes o después de la separación del alcohol.

La adición de una solución alcohólica al agua dispuesta y acidificada puede tener lugar, en particular, de la siguiente manera. Primeramente, se mezclan un alcohol, por ejemplo etanol, con un silano de la fórmula II, IV, VI, VII y/u VIII, eventualmente con un poco de agua y eventualmente un catalizador o eventualmente un ácido y después de una breve reacción se añade al agua predispuesta acidificada. En la medida en que el valor del pH no se encuentre en el intervalo deseado, el mismo puede modificarse mediante la adición de ácido adicional. De igual manera, también después de la adición de al menos un silano a la mezcla de reacción se puede añadir agua adicional.

En función de las propiedades deseadas de la composición, puede ser conveniente añadir ya en el procedimiento cargas inorgánicas, tales como TiO_2 , SiO_2 , sales de sílice, dispersiones de Aerosil y/o Al_2O_3 .

Para la separación completa del alcohol de la hidrólisis o del alcohol añadido puede añadirse a la composición una y otra vez agua, la cual se separa por destilación de forma azeotrópica con el alcohol hasta que la composición esté esencialmente exenta de alcohol.

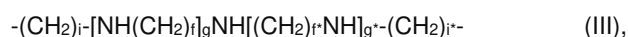
5 Alternativamente, puede disponerse un silano acuoso de la fórmula general II y/o su producto de co-condensación o producto de condensación, por ejemplo un producto de co-condensación de la fórmula II con VI, puede hidrolizarse a un valor bajo del pH, por ejemplo a 1,0 hasta 3,5, y los silanos de las fórmulas generales IV, VII y/u VIII y/o sus productos de condensación se añaden individualmente o en forma de mezcla, preferiblemente se añade al menos un silano de la fórmula VI. Mediante la adición de aminosilano de las fórmulas II y/o IV adicional puede elevarse el valor del pH. Después de la adición del último silano, la mezcla de reacción puede hidrolizarse esencialmente por 10 completo bajo agitación todavía a una temperatura entre 30 y 100 °C. Preferiblemente, la hidrólisis en todos los procedimientos tiene lugar a 55 hasta 80 °C.

Objeto de la invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y esencialmente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, como también una composición que se puede obtener según este procedimiento, en 15 donde

b) se dispone una solución acuosa de al menos un silano hidrosoluble de la fórmula general II, IV y/o VII o sus productos de condensación hidrosolubles, en particular también productos de co-condensación a base de silanos de la fórmula II, IV y/o VII entre sí o con VI y/u VIII, por ejemplo también con soles de sílice, o los productos de hidrólisis hidrosolubles de un silano de la fórmula general VI, en particular del funcionalizado con metilo, 20 - en donde el silano de la fórmula II corresponde a un bis-aminoalcoxisilano

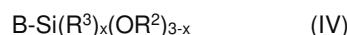


representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

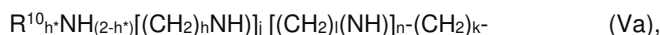


25 en donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2 y R¹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación se protonan al menos en parte,

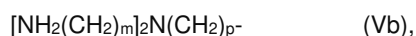
- en donde el silano de la fórmula IV corresponde a un aminoalquilalcoxisilano



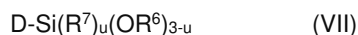
30 con x = 0 o 1, en donde R² es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



en donde 0 ≤ h ≤ 6; h* = 0, 1 o 2, j = 0, 1 o 2; 0 ≤ l ≤ 6; n = 0, 1 o 2; 0 ≤ k ≤ 6 y R¹⁰ corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o

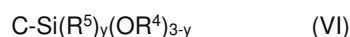


35 en donde 0 ≤ m ≤ 6 y 0 ≤ p ≤ 6, y/o sus productos de condensación, en particular se protonan al menos en parte, - en donde el silano de la fórmula VII corresponde a un epoxi- o éter-alcoxisilano



40 con u = 0 o 1, en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación

- en donde el silano de la fórmula VI corresponde a un alquilalcoxisilano

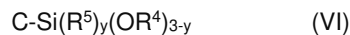


45 con y = 0 o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico,

ES 2 768 605 T3

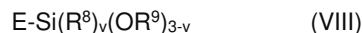
y eventualmente se añaden ácido, eventualmente alcohol y eventualmente un catalizador y eventualmente uno o más silanos adicionales de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII o sus productos de condensación,

- en donde el silano de la fórmula VI añadido corresponde a un alquilalcoxisilano



- 5 con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico

- en donde el silano de la fórmula VIII corresponde a un alcoxisilano organofuncional



- 10 con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical $\text{R}^8\text{-Y}_m\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{-}$, en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,
- 15 - y se hidrolizan y se separa esencialmente el alcohol,
- en donde el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol se encuentra entre 1,0 y 5,4.

- 20 En función de las propiedades deseadas de la composición, puede ser conveniente añadir ya en el procedimiento cargas inorgánicas, tales como TiO_2 , SiO_2 , soles de sílice, dispersiones de Aerosil y/o Al_2O_3 .

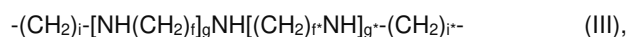
El alcohol ya presente y/o resultante durante la reacción se separa de la mezcla de reacción en todas las variantes de procedimiento de acuerdo con la invención. La separación destilativa del alcohol se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida. La separación destilativa del alcohol se lleva a cabo preferiblemente hasta que en la parte superior de la columna se haya alcanzado una temperatura que corresponda a la temperatura de ebullición del agua.

- 25 En la medida en que el alcohol no se haya podido separar esencialmente por completo, se añade de nuevo agua y se separa adicionalmente una mezcla de alcohol/agua, en particular se separa de forma destilativa. Este modo de proceder se repite hasta que el alcohol se haya separado esencialmente. Como separado esencialmente se considera al alcohol cuando su contenido se encuentre por debajo de 4 % en peso, en particular por debajo de 2 % en peso, preferiblemente por debajo de 1, de manera particularmente preferida por debajo de 0,5 % en peso, por debajo de 0,1 % en peso o por debajo de 0,05 % en peso. La composición resultante está esencialmente exenta de alcohol, es decir, eventualmente alcohol añadido como también el alcohol de la hidrólisis se separa del sistema de reacción preferiblemente por completo después de la hidrólisis aproximadamente completa. Las composiciones que pasan a emplearse están, por lo tanto, esencialmente exentas de alcoholes libres y/o radicales alcoxi, cuando el contenido se encuentre por debajo de 4 % en peso, en particular por debajo de 2 % en peso, preferiblemente por debajo de 1, de manera particularmente preferida por debajo de 0,5 % en peso, por debajo de 0,1 % en peso o por
- 35 debajo de 0,05 % en peso.

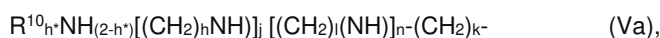
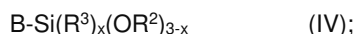
- Apartándose de procedimientos del estado de la técnica, los alcoxisilanos sustituidos en los procedimientos antes mencionados se hidrolizan en el caso de un contenido en agua de 50 a 90 % en peso, en particular en 65 a 90 % en peso de agua. El contenido en agua está referido a la cantidad de agua dispuesta o al contenido en agua global en toda la mezcla de reacción antes de separar de la mezcla alcohol y/o agua. Durante la reacción, el valor del pH debería oscilar entre 2,0 y 5,4, en particular entre 3,0 y 5,4, preferiblemente entre 3,5 y 5,4. También después de separar el alcohol de la mezcla de reacción, el valor del pH de la composición puede encontrarse entre 1,0 y 5,4, en particular entre 3,0 y 5,4, preferiblemente entre 3,5 y 5,4. Los alcoxisilanos y/o tetraalcoxisilanos sustituidos con un radical bis-amino, amino, alquilo, epoxi, polialquilglicolalquilo, 3-glicidoxialquilo, glicidoxialquilo, fluoroalquilo,
- 40 mercapto, ureidoalquilo, alquenilo, acriloxialquilo empleados se presentan en conjunto con un contenido de 7,5 a 50 % en peso, en particular con 10 a 40 % en peso, preferiblemente con 10 a 35 % en peso, de manera particularmente preferida con 20 a 35 % en peso, después de separar el alcohol con relación a los alcoxisilanos empleados en la composición.

- 50 Composiciones preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son soluciones estables y transparentes o en parte también de opalescentes a turbias, están esencialmente exentas de disolventes orgánicos, se pueden diluir en cualquier relación con agua, en el caso de la adición del agua no desarrollan esencialmente alcoholes de hidrólisis y poseen un punto de inflamación mayor que 63 °C, preferiblemente mayor que 80 °C, de manera particularmente preferida mayor que 93 °C.

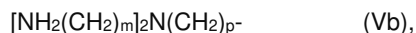
Otro objeto de la invención es una composición acuosa o bien un sistema de silano acuoso que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y esencialmente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido que se puede obtener mediante la disposición de agua, un ácido y eventualmente alcohol y reacción de al menos un alcoxisilano bis-aminofuncional de la fórmula II, representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III



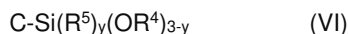
en donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2 y R¹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o sus productos de condensación y al menos un aminoalquilalcoxisilano con x = 0 o 1, en donde R² es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



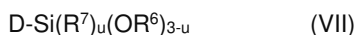
en donde 0 ≤ h ≤ 6; h* = 0, 1 o 2, j = 0, 1 o 2; 0 ≤ l ≤ 6; n = 0, 1 o 2; 0 ≤ k ≤ 6 y R¹⁰ corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



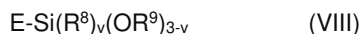
en donde 0 ≤ m ≤ 6 y 0 ≤ p ≤ 6, y/o sus productos de condensación, y eventualmente con al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



con y = 0 o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o sus productos de condensación y eventualmente con al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII



con u = 0 o 1, en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, y eventualmente con al menos se añaden ácido, eventualmente alcohol y eventualmente un catalizador y eventualmente con al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



con v = 0 o 1, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical R⁸-Y_m-(CH₂)_s, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH₂, O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R⁹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, en donde el radical sulfanalquilo corresponde a la fórmula general IX con -(CH₂)_q-X-(CH₂)_q-Si(R⁸)_v(OR⁹)_{3-v} (IX), en donde q = 1, 2 o 3, X = S_p, en donde p es por término medio 2 o bien 2,18 o es por término medio 4 o bien 3,8, con una distribución de 2 a 12 átomos de azufre en la cadena, y v, R⁸ y R⁹ están definidos como precedentemente, hidrolizar, en particular hidrolizar por completo, esencialmente separar por completo el alcohol, y el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol se encuentra entre 1,0 y 5,4.

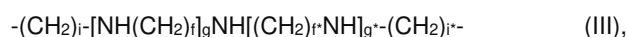
Como se ha indicado, se emplea preferiblemente alquilalcoxisilano bis-aminofuncional de la fórmula II esencialmente no hidrolizado o bien alcoxisilanos de las fórmulas IV, VI, VII y/u VIII no hidrolizados. La composición resultante está esencialmente exenta de alcohol.

Un objeto de la invención es, además, un procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y esencialmente exentos de grupo alcoxi, agua y un ácido, en el que se disponen un disolvente orgánico, eventualmente agua, eventualmente un ácido y/o eventualmente un catalizador y

5 - al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II

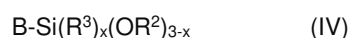


representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

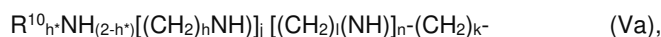


10 en donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2 y R¹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado y/o sus productos de condensación y

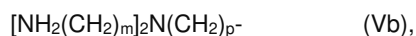
- al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



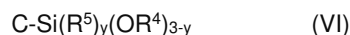
15 con x = 0 o 1, en donde R² es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



en donde 0 ≤ h ≤ 6; h* = 0, 1 o 2; j = 0, 1 o 2; 0 ≤ l ≤ 6; n = 0, 1 o 2; 0 ≤ k ≤ 6 y R¹⁰ corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o

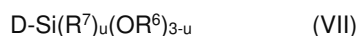


20 en donde 0 ≤ m ≤ 6 y 0 ≤ p ≤ 6, y/o sus productos de condensación y eventualmente - al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



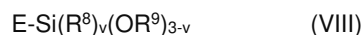
25 con y = 0 o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, y eventualmente

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



30 con u = 0 o 1, en donde D corresponde a un radical 3-glicidialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente

- al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



35 con v = 0 o 1, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical R⁸⁺-Y_m-(CH₂)_s-, en donde R⁸⁺ corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH₂, O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R⁹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,

40 - se hidrolizan, en particular se hidrolizan por completo, y el alcohol de la hidrólisis y el disolvente se separan esencialmente, encontrándose, y el

45 valor del pH de la composición después de la separación del alcohol de la hidrólisis y del disolvente se encuentra entre 1,0 y 5,4.

Como disolvente entra en consideración, en particular, un alcohol elegido del grupo metanol, etanol, propanol y/o una mezcla de estos. Disolventes convenientes pueden ser, sin embargo, también acetato de etilo, THF, cetonas o hidrocarburos.

5 De acuerdo con la invención se dispone un alcohol junto con al menos uno de los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de condensación y/o mezclas de estos. A continuación, pueden añadirse agua y/o ácido. Si solo se añade agua, la hidrólisis puede tener lugar en el intervalo alcalino.

10 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de modo que se dispone un alcohol y eventualmente agua, se añade al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula general II y/o su producto de condensación y se hidroliza, así como eventualmente se condensa. La mezcla de reacción se vuelve alcalina mediante la adición del bis-aminoalcoxisilano de la fórmula general I. Preferiblemente, se emplea un bis-aminoalquilalcoxisilano de la fórmula II esencialmente no hidrolizado. De acuerdo con la invención, se emplea al menos un bis-aminoalquilalcoxisilano de la fórmula II y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI.

15 Si se dispone alcohol y eventualmente agua y eventualmente un ácido, se añaden e hidrolizan, así como, eventualmente, se condensan un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula general II y/o su producto de condensación. Preferiblemente, a continuación se añaden sucesivamente o en forma de mezcla al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula VI y eventualmente al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV, eventualmente al menos un epoxi-ó-éter-alcoxisilano de la fórmula general VII y eventualmente al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII y/o sus productos de condensación. En este caso, la hidrólisis tiene lugar en el intervalo alcalino, preferiblemente el valor del pH se encuentra por debajo de 12.

20 La adición de los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII u VIII y/o productos derivados de los mismos, tales como productos de la hidrólisis y/o condensación tales como productos de co-condensación, puede tener lugar sucesivamente o en forma de mezcla. Igualmente, la adición de los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII y/o sus productos de condensación puede tener lugar en solución acuosa y/o alcohólica. En caso necesario, durante el procedimiento puede añadirse al menos una carga inorgánica, tal 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 añade ácido alguno, el valor del pH puede volverse alcalino, en particular puede encontrarse por debajo de 12. La reacción puede llevarse a cabo a 30 hasta 100 °C, preferiblemente entre 55 y 80 °C. Después de la hidrólisis y eventualmente de la condensación realizada, el valor del pH puede ajustarse a un valor entre 1,0 y 7,0. Esto sucede mediante la adición de un ácido.

30 Como ácidos para el ajuste del valor del pH, en particular en forma de HX, en donde X es un radical ácido inorgánico u orgánico, pasan a emplearse preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, un gel de sílice de carácter ácido, un sol de sílice de carácter ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Como soles de sílice entran en consideración, en particular, Levasil 100S como sol de sílice de carácter ácido, pero también ácido silícico precipitado, ácido silícico dispersado.

35 El disolvente y el alcohol resultante durante la reacción se separan de la mezcla de reacción. La separación destilativa del disolvente y/o del alcohol se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida. La separación destilativa se lleva a cabo preferiblemente hasta que en la parte superior de la columna se haya alcanzado una temperatura que corresponda a la temperatura de ebullición del agua. En la medida en que el alcohol no se haya podido separar esencialmente por completo, se añade de nuevo agua y se separa adicionalmente una mezcla de alcohol/agua, en particular se separa de forma destilativa. Este modo de proceder se repite hasta que el alcohol se haya separado esencialmente.

45 La composición resultante está esencialmente exenta de disolvente, en particular exenta de alcohol, es decir, el alcohol eventualmente añadido como también el alcohol de la hidrólisis se separan del sistema de reacción preferiblemente por completo después de la hidrólisis aproximadamente completa. Las composiciones que pasan a emplearse están, por lo tanto, exentas esencialmente de alcoholes libres y/o radicales alcoxi cuando el contenido es menor que 5 % en peso, menor que 4 % en peso, en particular menor que 2 % en peso, preferiblemente por debajo de 1, de manera particularmente preferida por debajo de 0,5 % en peso, por debajo de 0,1 % en peso o por debajo de 0,05 % en peso.

50 Preferiblemente, el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol de la hidrólisis y del disolvente se encuentra entre 3,0 y 5,4, de manera particularmente preferida se encuentra entre 3,5 y 5,4.

Un objeto de la invención es, además, una composición que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y esencialmente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, que se puede

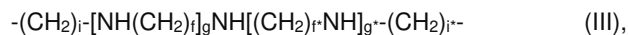
ES 2 768 605 T3

obtener mediante la disposición de un disolvente orgánico, eventualmente agua, eventualmente un ácido y/o eventualmente un catalizador

- y al menos un bis-aminoalcoxilano de la fórmula II

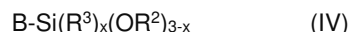


5 representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

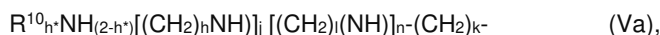


en donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 0 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2 y R¹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación y, eventualmente,

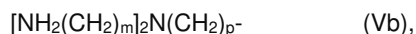
10 - al menos un aminoalquilalcoxilano de la fórmula IV



con x = 0 o 1, en donde R² es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



15 en donde 0 ≤ h ≤ 6; h* = 0, 1 o 2, j = 0, 1 o 2; 0 ≤ l ≤ 6; n = 0, 1 o 2; 0 ≤ k ≤ 6 y R¹⁰ corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o

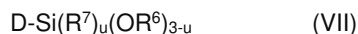


en donde 0 ≤ m ≤ 6 y 0 ≤ p ≤ 6, y/o sus productos de condensación, y eventualmente
- al menos un alquilalcoxilano de la fórmula general VI

20 $C-Si(R^5)_y(OR^4)_{3-y} \quad (VI)$

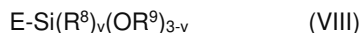
con y = 0 o 1, en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o sus productos de condensación y eventualmente

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



con u = 0 o 1, en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, y eventualmente

30 - al menos un alcoxilano organofuncional de la fórmula VIII



con v = 0 o 1, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical R⁸-Y_m-(CH₂)_s-, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH₂, O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R⁹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,

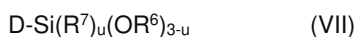
40 - hidrolizar, en particular hidrolizar por completo y esencialmente separar por completo el alcohol de la hidrólisis y el disolvente.

Composiciones preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son soluciones estables y transparentes o, en parte, también opalescentes a turbias, en esencia están exentas de disolventes orgánicos, se pueden diluir en cualquier relación con agua, en el caso de la adición del agua no desarrollan esencialmente

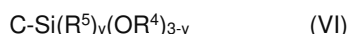
ES 2 768 605 T3

alcoholes de la hidrólisis y poseen un punto de inflamación mayor que 63 °C, preferiblemente mayor que 80 °C, de manera particularmente preferida mayor que 93 °C.

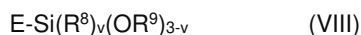
- Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y esencialmente exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido, como también una composición obtenible según este procedimiento, en donde al menos un radical epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII



- con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R^7 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R^6 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y/o al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



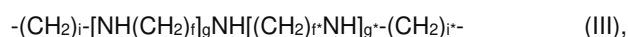
- con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o sus productos de condensación y/o al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



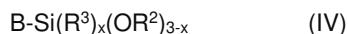
- con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical $R^8-Y_m-(CH_2)_s-$, en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es $= 0$ o 1 y $s = 0$ o 2 , o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación, en una alternativa los silanos de la fórmula IV, VI y/u VIII se disponen con al menos un silano de la fórmula II y/o IV,
- y en presencia de agua y en presencia de un ácido y/o de un catalizador y agua y eventualmente de un disolvente se hidrolizan al menos en parte y, a continuación, en una segunda etapa de hidrólisis se hidrolizan
- en presencia de agua adicional y eventualmente ácido adicional,
- se añade al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II



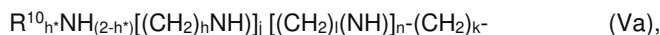
representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III



- en 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 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación y
- al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



- con $x = 0$ o 1 , en donde R^2 es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



en 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 radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o

- $[NH_2(CH_2)_m]_2N(CH_2)_p \quad (Vb),$

en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y/o sus productos de condensación, se hidrolizan y el alcohol se separa esencialmente.

En este caso, los silanos de la fórmula general VI, VII u VIII y/o los productos de condensación pueden añadirse sucesivamente o en forma de mezcla. La adición de agua en la segunda etapa de hidrólisis puede tener lugar mediante la adición de una mezcla acuosa de silanos o mediante adición separada de agua. En particular, el contenido en agua durante la segunda etapa de hidrólisis asciende a 50 hasta 90 % en peso, de manera particularmente preferida a 65 hasta 90 % en peso. Mientras que el valor del pH durante la hidrólisis se encuentra, en particular, entre 2,0 y 5,4, preferiblemente entre 3,0 y 5,4. El valor del pH puede tener lugar en cualquier momento mediante la adición de uno de los ácidos arriba mencionados.

El contenido de los compuestos de silicio puede ascender en total a 7,5 hasta 40 % en peso. De acuerdo con una forma de realización preferida, se emplea bis-aminoalquilalcoxisilano de la fórmula II esencialmente no hidrolizado. De acuerdo con la invención, se emplean al menos un bis-aminoalquilalcoxisilano de la fórmula II y un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI.

En variantes de realización convenientes, durante el procedimiento pueden emplearse al menos una carga inorgánica, tal como TiO_2 , SiO_2 , sol de sílice, una dispersión de Aerosil y/o Al_2O_3 . La hidrólisis y la condensación se llevan a cabo en un intervalo de temperaturas entre 30 y 100 °C, preferiblemente entre 55 y 80 °C.

Para la separación adicional del alcohol de la hidrólisis y eventualmente del alcohol añadido, puede añadirse a la mezcla agua adicional y se separa de nuevo una mezcla de alcohol/agua hasta que la composición esté esencialmente exenta de alcoholes. Este proceso puede repetirse hasta que la composición esté esencialmente exenta de alcohol. Después de la separación del alcohol, el valor del pH de la composición se encuentra preferiblemente entre 1,0 y 5,4, de manera particularmente preferida entre 3,0 y 5,4.

Objeto de la invención es también el uso de una composición de acuerdo con la invención en mezclas con otras composiciones basadas en silano, en particular la mezcla comprende una composición que contiene compuestos de silicio bis-aminofuncionales junto con una composición basada en silano a base de silanos alquil-, alquenil-, aril-, epoxi-, dihidroxialquil-, aminoalquil-, polialquilglicolalquil-, halogenoalquil-, mercaptoalquil-, sulfanalquil-, ureidoalquil-, acriloxialquil-funcionales y/o tetraalcoxi-funcionales y/o sus mezclas. En particular, la adición de la composición de acuerdo con la invención, en una mezcla con un silano adicional disminuye la temperatura de endurecimiento, manteniéndose o mejorándose preferiblemente las propiedades repelentes del silano adicional. Ejemplos de ello se dan a conocer bajo los ejemplos de aplicación.

Las composiciones y/o mezclas de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la hidrofobización de superficies de sustrato, por ejemplo con funciones hidroxil libres. Mediante la reticulación con las funciones hidroxil y/o a través de una posible formación de complejo y/o reacción de las funciones amino se alcanza una elevada resistencia de la capa aplicada sobre las superficies del sustrato. En general, las composiciones y/o mezclas pueden aprovecharse para el tratamiento o la modificación de superficies de sustrato, en particular para la constitución de capas de barrera sobre superficies de sustrato. Preferiblemente, la composición o bien las mezclas se emplean para la hidrofobización de superficies metálicas, tales como acero fino, aluminio, acero, titanio, de superficies de vidrio, materiales orgánicos tales como superficies de materiales sintéticos o, en particular, de fibras naturales, tales como, por ejemplo, papel, algodón o madera, de superficies minerales, tales como hormigón, ladrillos, arenisca, así como otras superficies inorgánicas. Si las composiciones se basan en compuestos de silicio que contienen fluorosilanos, en forma de co-condensados o en la mezcla, entonces pueden alcanzarse también propiedades oleóforas y anti-grafiti. Otros sectores de aplicación se deducen en el caso de la imprimación de superficies de vidrio, metal, superficies minerales, tales como hormigón, mortero, estucado o arenisca o materiales orgánicos, en particular de fibras naturales, tales como, por ejemplo, papel, algodón o madera. Por ejemplo, mediante la imprimación de superficies metálicas puede alcanzarse una adherencia mejorada y, con ello, entre otros, una mejor protección frente a la corrosión. Asimismo, una composición de acuerdo con la invención o una mezcla que se basa en una composición de este tipo se puede utilizar ventajosamente para la protección frente a la corrosión de metales, tales como hierro, acero, acero fino, aluminio, aleaciones de aluminio, plata, cobre, - por solo mencionar algunos ejemplos. En este caso, los metales o bien las superficies metálicas a proteger frente a la corrosión pueden estar no tratados o pueden estar previamente tratados, en particular se han de mencionar como ejemplos para superficies metálicas tratadas superficies metálicas fosfatadas, cromadas, cromitadas, zincadas, o superficies metálicas zincadas que adicionalmente están cromadas, cromitadas o fosfatadas. Por superficies metálicas cromadas se entienden, en general, aquellas que están tratadas o bien pasivadas con un agente con contenido en cromo(VI). Análogamente a ello, en este caso por una superficie metálica cromitada se entiende aquella que está tratada o bien pasivada con un agente con contenido en cromo(III). Además, las composiciones acuosas se pueden emplear para la consolidación de rocas en la explotación del petróleo, por ejemplo en la producción de piezas componentes acabadas de hormigón y/o mortero, tales como tubos, etc., o en formulaciones acuosas de pinturas o resinas. De acuerdo con otra posibilidad de aplicación, las composiciones de acuerdo con la invención pueden modificarse adicionalmente en sus propiedades del producto, en particular mediante la adición de aditivos y/o cargas. Así, por ejemplo, mediante la adición de un coadyuvante de flujo puede alcanzarse una distribución mejorada sobre una superficie. Mediante la

adición de catalizadores, por ejemplo n-propilato de zirconio, o una modificación del valor del pH puede acelerarse el endurecimiento de la composición acabada.

Objeto de la invención son también productos revestidos o consolidados que se obtienen mediante el uso de la composición y/o mezclas. Se han de mencionar aquí, en particular, vidrios estratificados, vidrio acrílico estratificado, metales protegidos frente a la corrosión o sustratos minerales protegidos frente a la corrosión, tales como hormigón fraguado o mortero o los denominados materiales orgánicos, en particular productos a partir de fibras naturales tratadas o estratificadas. Ejemplos de ello son armaduras tratadas con la composición que antes de su uso en el hormigón son estratificadas con la composición. Además, también una mezcla de hormigón todavía no fraguada puede mezclarse, elaborarse y a continuación fraguarse con una composición de acuerdo con la invención. En este caso, se ha de tener en cuenta que la composición permanezca siendo tratable, por ejemplo mediante la elección del valor correcto del pH u otros parámetros. De este modo, pueden obtenerse, por ejemplo, hormigón o productos de hormigón hidrófobos, y estables frente a la corrosión, tales como tubos de desagüe o piezas componentes acabadas para edificios. El hormigón así tratado presenta una estabilidad frente a la corrosión considerablemente mejor frente a influencias del medio ambiente. La invención se explica con mayor detalle con ayuda de los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Exámenes analíticos:

Residuo:

El contenido en sólidos de los sistemas de silano acuosos se determina como sigue:

1 g de la muestra se pesa en un pequeño platillo de porcelana y se seca en el armario de secado a 105 °C hasta la constancia de peso.

Contenido en SiO₂:

1,0 a 5,0 g de la muestra se mezclan en un vaso de precipitados de 400 ml con una tableta de Kjeldahl y 20 ml de ácido sulfúrico y primero se calienta lentamente. En este caso, el vaso de precipitados se cubre con un vidrio de reloj. La temperatura se aumenta hasta que el ácido sulfúrico desprenda fuertemente humo y todos los componentes orgánicos estén destruidos y la solución se mantenga transparente y clara. La solución de disgregación fría se diluye con agua dest. hasta aprox. 200 ml y se hierve brevemente (dejar que el agua en el borde del vaso de precipitados fluya por debajo del 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 muestre un valor del pH de > 4 (papel de pH). El filtro se seca en un crisol de platino, se convierte en cenizas y se calcina durante 1 hora a 800 °C en un horno de mufla. El residuo se extrae por evaporación después del pesaje con ácido fundente, el crisol se pone al rojo mediante un quemador de fuelle y eventualmente se pone al rojo de nuevo a 800 °C y después del enfriamiento se pesa. La diferencia de las dos pesadas corresponde al contenido en SiO₂.

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

D = diferencia de peso antes y después de la separación de flúor en mg

100 = conversión a %

E = cantidad pesada en mg

Determinación del contenido libre en metanol y etanol:

La determinación del alcohol se llevó a cabo mediante GC.

Columna: RTX 200 (60 m)

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

Detector: FID

Cantidad de inyección: 1,0 µl

Patrón interno: 2-butanol

Silanos y sistemas de silano empleados:

Nombre comercial	Descripción del producto	Fabricante
Dynasilan®	oligómero de siloxano epoxi-funcional	Degussa
Hydrosil 2926	acuoso, exento de alcohol	
50 Dynasilan® F 8261	tridecafluorociltrióxosilano	Degussa
Dynasilan®	formulación acuosa de silano	Degussa
SIVO 110	exenta de VOC	
Dynasilan® 1122	bis-[trietoxisililpropil]amina (bis-AMEO)	Degussa
Dynasilan® MTES	metiltrióxosilano	Degussa

	Dynasilan® F 8815 TYZOR NPZ Levasil 100S/45 %	agente de revestimiento acuoso fluoroalquil-funcional hidrófobo/oleófobo n-propilato de zirconio sol de sílice acuoso, tamaño de partículas 30 nm, pH = 4; conc. 45 % N-formil-3-amino-propiltriethoxisilano (triethoxisililpropilformamida)	Degussa Du Pont H. C. Starck GmbH
5			
	Dynasilan® AMEO Dynasilan® GLYMO Dynasilan® PTMO Dynasilan® VTMO	3-aminopropiltriethoxisilano 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano propiltrimetoxisilano viniltrimetoxisilano	Degussa Degussa Degussa Degussa
10			

Ejemplo 1

En un sistema de aparatos con agitación, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen, bajo una atmósfera de nitrógeno, 592,84 g de agua y 17,16 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A continuación, a través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 90,0 g de bis-AMEO. El valor del pH se encuentra en 3,5. Se agita durante 3 h a 60 °C. Después se separa por destilación la mezcla de ETOH/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 600 g. El residuo se filtra a través de un filtro de presión (Seitz T-950). Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 3,5 y es estable al almacenamiento.

Residuo: 9,4 % (p/p)
Contenido en SiO₂: 3,1 %
Etanol libre: 1,8 %

Ejemplo 3

En un sistema de aparatos con agitación, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen, bajo nitrógeno, 597,41 g de agua y 36,97 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A continuación, a través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 90,0 g de bis-AMEO y 90,0 g de AMEO, así como 30 g de PTMO. El valor del pH asciende a 4,03. Se agita durante 3 h a 60 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 600 g. El residuo se filtra a través de un filtro de presión (Seitz T-950). Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 3,86 y es estable al almacenamiento.

Residuo: 22,2 % (p/p)
Contenido en SiO₂: 9,1 %
Metanol libre: 0,3 %
Etanol libre: 1,2 %
Punto de inflamación: > 95 °C

Ejemplo 4

En un sistema de aparatos con agitación, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen, bajo nitrógeno, 597,41 g de agua y 30,0 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A continuación, a través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 90,0 g de bis-AMEO y 90,0 g de AMEO, así como 60,0 g de PTMO. Se añaden otros 4,09 g de ácido fórmico. El valor del pH asciende a 5,39. Se agita durante 3 h a 60 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 600 g. El residuo se filtra a través de un filtro de presión (Seitz T-950). Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 5,4 y es estable al almacenamiento.

Residuo: 21,9 % (p/p)
Contenido en SiO₂: 10,0 %
Metanol libre: 0,7 %
Etanol libre: 1,0 %

Ejemplo 9

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen, bajo nitrógeno, 400,00 g de agua y 8,3 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 40,0 g de bis-AMEO. El valor del pH asciende a 3,60. Se agita durante 60 min a 60 °C. A continuación, se dosifica una mezcla a base de 40,0 g de PTMO y 10 g de AMEO y se agita durante 2 h a 65 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad

pesada del residuo asciende a 400 g. El residuo se filtra a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 3,8 y es estable al almacenamiento.

Residuo: 13,6 % (p/p)
 Contenido en SiO₂: 7,1 %
 5 Metanol libre: 1,2 %
 Etanol libre: 1,0 %

Ejemplo 10

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen en una atmósfera de nitrógeno 400,00 g de agua y 10,8 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 40,0 g de bis-AMEO. El valor del pH asciende a 3,25. Se agita durante 60 min a 60 °C. A continuación, se dosifica una mezcla a base de 40,0 g de PTMO y 10 g de DAMO y se agita durante 2 h a 65 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 400 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 3,38 y es estable al almacenamiento.

10
 15 Residuo: 14,3 % (p/p)
 Contenido en SiO₂: 7,0 %
 Metanol libre: 1,3 %
 Etanol libre: 0,6 %

20 Ejemplo 11

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen bajo nitrógeno 150 g del producto acuoso Dynasilan® F 8815. Luego se añaden con agitación 60 g de H₂O dest. y 1,1 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A continuación, a través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 7,5 g de bis-AMEO. Se agita durante 90 min a 60 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 200 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido opalescente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 4,41 y es estable al almacenamiento.

25
 30 Residuo: 4,9 % (p/p)
 Contenido en SiO₂: 1,4 %
 Metanol libre: 0,3 %
 Etanol libre: 3,8 %

Ejemplo 12

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen bajo nitrógeno 200,00 g de etanol y 20 g de agua, así como 2,9 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 20,0 g de bis-AMEO y 10 g de Dynasilan® F 8261. Se añaden otros 2,85 g de ácido fórmico. El valor del pH se encuentra en 3,45. Se agita durante 90 min a 60 °C. A continuación, se añaden lentamente 200 g de agua. La solución permanece siendo homogénea y es ligeramente opalescente. A continuación, la mezcla se agita durante 2 h a 65 °C. Luego se añaden de nuevo 200 g de agua y seguidamente se separa la mezcla de etanol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 400 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido transparente y ligeramente opalescente que presenta un valor del pH de 3,70 y es estable al almacenamiento.

35
 40
 45 Residuo: 4,9 % (p/p)
 Contenido en SiO₂: 1,3 %
 Metanol libre: < 0,1 %
 Etanol libre: 2,1 %

Ejemplo 17

En un sistema de aparatos con agitación, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen 597,41 g de agua y 30,0 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A continuación, a través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 90,0 g de bis-AMEO y 90,0 g de AMEO, así como 60,0 g de PTMO. Se añaden otros 4,09 g de ácido fórmico. El valor del pH asciende a 5,39. Se agita durante 3 h a 60 °C. Después se separa por destilación la mezcla de alcohol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 600 g. El producto se filtra a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido transparente y ligeramente amarillento que presenta un valor del pH de 5,4 y es estable al almacenamiento.

50

Residuo:	21,9 % (p/p)
Contenido en SiO ₂ :	10,0 %
Metanol libre:	0,7 %
Etanol libre:	1,0 %

5 Ejemplo 18

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen 200,00 g de etanol y 20 g de agua, así como 1,4 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 10,0 g de bis-AMEO y 7,5 g de Dynasilan® F 8261. Se añaden otros 2,01 g de ácido fórmico. El valor del pH se encuentra en 3,53. Se agita durante 90 min a 60 °C. A continuación, se añaden lentamente 100 g de agua. A continuación, la mezcla se agita durante 2 h a 65 °C. Luego se añaden de nuevo 150 g de agua y seguidamente se separa la mezcla de etanol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 200 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido opalescente y amarillento que presenta un valor del pH de 3,85 y es estable al almacenamiento.

15 Residuo:	5,8 % (p/p)
Contenido en SiO ₂ :	1,4 %
Etanol libre:	2,0 %

Ejemplo 19

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen 200,00 g de etanol y 20 g de agua, así como 1,8 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 10,0 g de bis-AMEO, 1,0 g de AMEO y 9 g de Dynasilan® F 8261. Se añaden otros 0,65 g de ácido fórmico. El valor del pH se encuentra en 3,52. Se agita durante 90 min a 60 °C. A continuación, se añaden lentamente 100 g de agua. A continuación, la mezcla se agita durante 2 h a 65 °C. Luego se añaden de nuevo 150 g de agua y seguidamente se separa la mezcla de etanol/agua a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo asciende a 200 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido opalescente y amarillento que presenta un valor del pH de 3,78 y es estable al almacenamiento.

25 Residuo:	6,3 % (p/p)
Contenido en SiO ₂ :	1,7 %
30 Etanol libre:	3,4 %

Ejemplo 36

En un sistema de aparatos con agitación de 1 l, con doble envolvente, dispositivo dosificador y refrigerador de reflujo se disponen 400,00 g de agua y 6,0 g de ácido fórmico (HCOOH conc. = 85 %). A través del dispositivo dosificador se aportan dosificadamente 50,0 g de bis-AMEO. Se añaden otros 2,51 g de ácido fórmico. El valor del pH se encuentra en 4,28. Se agita durante 90 min a 60 °C. A continuación, se aportan dosificadamente 19,20 g de N-formil-3-aminopropiltrióxido de silano. El valor del pH se encuentra en 4,3. A continuación, se agita durante 2 h a 65 °C. Después, la mezcla de alcohol/agua se separa por destilación a 60 hasta 65 °C y a 130 hasta 200 mbar. La cantidad pesada del residuo debe ascender a 400 g. El producto se filtra a temperatura ambiente a través de una placa de filtro Seitz T-950. Se obtiene un líquido transparente y amarillento que presenta un valor del pH de 4,07 y es estable al almacenamiento.

40 Residuo:	12,7 % (p/p)
Contenido en SiO ₂ :	5,1 %
Etanol libre:	0,2 %

Ejemplos técnicos de aplicación

45 1. Métodos

1.1 Revestimiento de las placas de vidrio

Se ha de prestar atención a que las superficies sean limpiadas antes de la aplicación y, ante todo, 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 limpian previamente con isopropanol y se activan de forma abrasiva con una suspensión acuosa de óxido de cerio. El óxido de cerio secado se retira con un paño de papel hasta no dejar restos.

50

ES 2 768 605 T3

Los sistemas de los Ejemplos se aplicaron con una rasqueta de 12 µm sobre la superficie limpiada. Los revestimientos resultantes de ello se endurecieron a continuación durante al menos 12 horas a la temperatura ambiente.

1.2 Determinación de la dureza con lápiz

- 5 La prueba de la dureza con lápiz se llevó a cabo con el "ERICHSON Scratch Hardness Tester Model 291" basándose en la Norma ISO 15184. Los resultados de estas pruebas están recopilados en la Tabla 2.

1.3 Ensayo de cocción

Las placas de vidrio revestidas se dispusieron durante 1 hora en agua VE (siglas alemanas de desmineralizada) hirviendo. El resultado de esta prueba está recopilado en las Tablas 2 y 3.

- 10 La evaluación visual del revestimiento después del ensayo de cocción tiene lugar según la siguiente evaluación:

(-) = capa destruida o bien desprendida
(0) = capa presente, pero áspera, pérdida de hidrofobia
(+) = capa invariable

1.5 Medición del ángulo de borde estático

- 15 La determinación del ángulo de borde estático tiene lugar mediante una medición múltiple con el aparato medidor de ángulos de contacto G-15 de la razón social KRÜSS, basándose en la Norma DIN EN 828.

Para verificar las propiedades hidrofóbicas, el ángulo del borde (RW) estático se midió con agua VE. Para la verificación de las propiedades oleofóbicas se midió el ángulo de borde (RW) estático con Kaydol (aceite mineral).

1.6 Tratamiento de las probetas minerales

- 20 El tratamiento de las probetas (cubos, longitud del borde = 5 cm = 0,0015 m²) tuvo lugar mediante inmersión en las soluciones acuosas de silano de los Ejemplos. Las probetas se sumergieron en el sistema acuoso de silano con una pinza de crisol durante 2 x 5 segundos. El tiempo de espera entre los procesos de inmersión ascendió a 1 minuto. La verificación de las probetas tuvo lugar al cabo de 1 día. Los resultados se pueden ver en la Tabla 4.

1.7 Tratamiento con Dynasilan® F 8815/Ejemplo 43-mezcladura

- 25 El tratamiento de la superficie de hormigón en el Ejemplo de aplicación 5 tuvo lugar sobre placas de hormigón (1,5 cm x 7,5 cm x 15 cm = 0,02925 m²) mediante aplicación una sola vez con un pincel. Después de un tiempo de pausa de 3 días, se llevó a cabo el ensayo rápido anti-grafiti.

Evaluación de revestimientos anti-grafiti

- 30 Basándose en: Prescripciones técnicas para la evaluación de procedimientos, tecnologías y materiales para la eliminación de grafitis y profilaxia de la Gütegemeinschaft Anti Graffiti e.V. (estado 18 de mayo de 1998).

- 35 La superficie de hormigón tratada se pulverizó con 3 pinturas (Edding 800 marcador permanente negro, pintura acrílica Dupli-Color RAL 3000 rojo vivo y pintura Genius Pro Aqua muy brillante, azul genciana). Después del secado de las pinturas durante 1 hora a temperatura ambiente, se aplicó un producto de limpieza de grafitis (producto de limpieza en gel Profi Clean). Después de un tiempo de acción de 10 minutos, la superficie se trató mecánicamente con un pincel. A continuación, bajo agua corriente se limpió con un cepillo blando. La placa de hormigón húmeda se secó durante 15 minutos a 60 °C en un armario de secado por aire circulante y, a continuación, se enfrió a la temperatura ambiente. Este ensayo de estrés se repitió 9 veces.

Después de cada limpieza, el resultado del ensayo se evaluó en el sustrato seco según los puntos recogidos seguidamente

- 40 Eliminación 0-30% (ninguna eliminación esencial de pintura) = 1 punto
Eliminación 30-75 % (eliminación parcial de pintura, contorno de color claramente reconocible) = 2 puntos
Eliminación 75-90 % (eliminación de la pintura en su mayor parte, reconocibles sombras del contorno) = 3 puntos

Eliminación > 90 % (eliminación eficaz de la pintura, reconocible una tenue sombra del contorno) = 4 puntos

Eliminación de pintura sin dejar restos (se permiten pigmentos de color individuales en poros) = 5 puntos.

Después de cada limpieza se determinó el valor Ci mediante la evaluación visual de cada uno de los puntos de color individuales. Este valor se calculó de la siguiente forma.

Valor Ci = (sumar número de puntos de los distintos puntos de pintura * 20) / (número de puntos de pintura) valor Ci máx = 100

	Número de ciclos de limpieza (ensayo funcional + ensayo de estrés)	Valor Ci	Resultado del ensayo
10	< 5	< 65	ensayo de estrés no pasado
	5	> 65	ensayo de estrés pasado
	6 a 10	> 70	ensayo de estrés pasado con buen resultado
	11 a 14	>75	ensayo de estrés pasado con muy buen resultado
15	15 y más	> 80	ensayo de estrés pasado con un extraordinario resultado

1.8 Evaluación del efecto de goteo

Para la determinación del efecto de goteo se colocó sobre la probeta 1 ml de agua VE con una pipeta Pasteur. La punta de la pipeta Pasteur debe contactar en este caso la superficie del sustrato. Al cabo de 10 minutos, la gota de agua se separó por agitación y se evaluó visualmente el grado de humectación.

20 Evaluación del resultado del agente de ensayo:

- 0 = la gota se desprende
- 1 = la gota no se absorbe → ninguna humectación
- 2 = la gota no se absorbe → superficie de contacto humedecida a la mitad
- 3 = la gota no se absorbe → superficie de contacto totalmente humedecida
- 25 4 = la gota está algo absorbida → coloración oscura de la superficie de contacto, superficie de contacto totalmente humedecida
- 5 = gota absorbida en un 50 % → coloración oscura de la superficie de contacto
- 6 = gota totalmente absorbida → coloración oscura de la superficie de contacto

Ejemplo de aplicación 1

30 10,0 g del producto del Ejemplo 1 se mezclaron con 1,0 g del producto acuoso Dynasilan® F 8815. La mezcla se aplicó con una rasqueta de 12 µm sobre una placa de vidrio limpiada (tamaño = 8 x 15 cm). Los revestimientos resultantes de ello se secaron durante 1 hora a la temperatura ambiente y, a continuación, durante ½ h a 150 °C se endurecieron en un armario de secado por aire circulante. El revestimiento resultante de ello era transparente, muy duro y mostró propiedades hidrofóbicas y oleofóbicas muy bien acusadas. La capa no pudo rotularse con el
35 marcador permanente Edding 800.

Ejemplo comparativo al Ejemplo de aplicación 1

Para la comparación con el Ejemplo de aplicación 1, el producto acuoso Dynasilan® F 8815 se aplicó con una rasqueta de 12 µm sobre una placa de vidrio limpiada (tamaño = 8 x 15 cm). La superficie de vidrio no se pudo humedecer por completo. Los revestimientos resultantes de ello se secaron durante 1 hora a temperatura ambiente y, a continuación, se continuaron endureciendo durante ½ h a 150 °C en un armario de secado por aire circulante. El
40 revestimiento resultante de ello era muy blando y tenía un aspecto lechoso.

Ejemplo de aplicación 2

5,0 g del producto del Ejemplo 40 se mezclaron con 5,0 g del producto acuoso Dynasilan® Hydrosil 2926. Se aplicó la mezcla con una rasqueta de 12 µm sobre una placa de vidrio limpiada (tamaño = 8 x 15 cm). Los revestimientos
45 resultantes de ello se secaron durante 1 semana a la temperatura ambiente. Se comprobó la dureza del lápiz HB.

Ejemplo comparativo al Ejemplo de aplicación 2

Para la comparación con el Ejemplo de aplicación 3, el producto acuoso Dynasilan® HS 2926 se aplicó la mezcla con una rasqueta de 12 µm sobre una placa de vidrio limpiada (tamaño = 8 x 15 cm). La superficie de vidrio no se pudo humedecer por completo. El revestimiento resultante de ello no se endureció y era muy pegajoso.

Ejemplo de aplicación 3

50,0 g del producto del Ejemplo 43 se mezclaron con 50,0 g Dynasilan® F 8815. La formulación de revestimiento resultante de ello se aplicó de acuerdo con la prescripción en 1.7 sobre una superficie de hormigón (tamaño = 1,5 cm x 7,5 x 15 cm). Los resultados de este ensayo se representan en la Tabla 1.

5 **Tabla 1**

Resultados del ensayo anti-grafiti Ejemplo de aplicación 5

Limpeza N°:	Marcador	Pintura acrílica RAL	Pintura Genius Pro	Valor CI
	Permanente	3000 rojo vivo	Aqua muy brillante	
	Edding 800		azul genciana	
10	1	4,5	5	93
	2	4,0	5	90
	3	4,0	5	90
	4	4,0	4,5	87
15	5	4,0	4,5	87
	6	4,0	4,5	87
	7	4,0	4,5	87
	8	4,0	4,5	87
	9	3,5	4,5	80
20	10	3,5	4,5	80

Según los criterios de evaluación en el apartado 1.7, este ensayo se superó con un buen resultado.

Ejemplo de aplicación 4

Tabla 2

25 Resultados del examen de la dureza del lápiz y de la resistencia a la cocción de ejemplos seleccionados de los revestimientos homogéneos transparentes sobre superficies de vidrio

Ejemplo	Tiempo de Endurecimiento a TA	Dureza con lápiz	Evaluación de la resistencia a la cocción	
30	9	2 meses	6 H	+

Ejemplo de aplicación 5

Los productos de los Ejemplos 12, 18 y 19 se aplicaron según el método en 1.1 sobre superficies de vidrio. El endurecimiento de los revestimientos tuvo lugar al cabo de una semana. Los resultados se pueden ver en la Tabla 3.

Tabla 3

35 Resultados de las propiedades hidrófobas y oleófobas de las superficies que se prepararon a partir de los productos de los Ejemplos 12, 18 y 19.

Ejemplo	RW H ₂ O [°]	RW Kaydol [°]	Ensayo de cocción 1 h en H ₂ O VE	
40	12	99	55	+
	18	91	55	+
	19	96	59	+

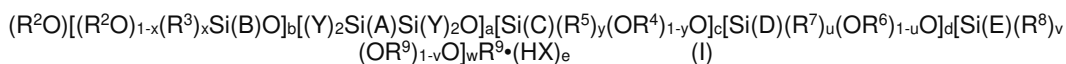
Los ángulos de contacto muestran las extraordinarias propiedades hidrófobas y oleófobas de estos revestimientos.

Además de ello, los revestimientos presentan extraordinarias propiedades de goteo.

45

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene compuestos de silicio bis-aminofuncionales acuosos y agua, en donde los compuestos de silicio se derivan de alcoxisilanos y presentan elementos estructurales reticulantes que forman estructuras en forma de cadena, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas en el espacio, correspondiendo al menos una estructura de forma ideal a la fórmula general I,



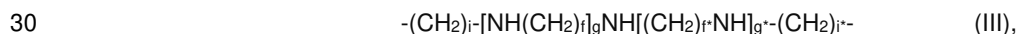
en donde en los elementos estructurales derivados de alcoxisilanos

- 10 - A corresponde a un radical bis-aminoalquilo,
- B corresponde a un radical aminoalquilo,
- C corresponde a un radical alquilo,
- D corresponde a un radical epoxi o éter y
- E corresponde a un radical organofuncional,
- 15 - Y corresponde a OR^1 , o en estructuras reticuladas y/o reticuladas en el espacio, independientemente uno de otro, OR^1 u $O_{1/2}$,
- en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^6 y R^9 corresponden a hidrógeno y R^3 y R^5 corresponden a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R^7 y R^8 corresponden a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y
- 20 - HX representa un ácido, en donde X es un radical ácido inorgánico u orgánico,
- con $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq u \leq 1$, $v = 0$ o 1 , $a \geq 1$, $b \geq 1$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $w \geq 0$, $e \geq 1$, y $(a+b+c+d+w)$ es ≥ 2 ,
- en donde la composición está esencialmente exenta de disolventes orgánicos y durante la reticulación no libera ya esencialmente alcohol alguno, en donde el contenido de disolventes orgánicos de la composición es menor que 5 % en peso, y
- 25 - en donde la relación molar del alcoxisilano bis-aminofuncional al alcoxisilano aminofuncional es $> 1,0$, y
- presenta un valor del pH entre 1 y 5,4,

- en donde A en el elemento estructural corresponde a un radical bis-aminoalquilo derivado de la fórmula general II

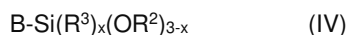


representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

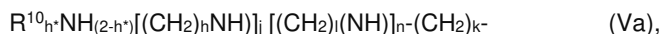


en donde i , i^* , f , f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 1$ a 8 , f y/o $f^* = 1$, 2 o 3 , g y/o $g^* = 0$, 1 o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y

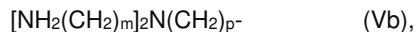
- en donde B en el elemento estructural corresponde a un radical aminofuncional derivado de la fórmula general IV



35 con $x = 0$ o 1 , en donde R^2 es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, R^3 es un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o un radical arilo y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb

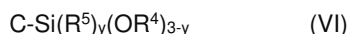


40 en donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0$, 1 o 2 , $j = 0$, 1 o 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0$, 1 o 2 ; $0 \leq k \leq 6$ y R^{10} corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



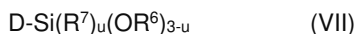
en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y

- en donde C en el elemento estructural corresponde a un radical alquilo derivado de la fórmula general VI



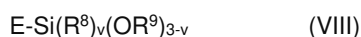
45 con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y

- en donde D corresponde en el elemento estructural a un radical epoxi o éter derivado de la fórmula general VII



5 con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R^7 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y R^6 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C ramificado y/o cíclico, y

- en donde E corresponde en el elemento estructural a un radical organofuncional derivado de la fórmula general VIII



10 con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico,
- en donde E corresponde a un radical $R^8-Y_m-(CH_2)_s-$, en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, y/o

15 - E corresponde a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y
- R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta un valor del pH entre 3,0 y 5,4, en particular un valor del pH de 3,5 a 5,4.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que para el elemento estructural que contiene C, un radical alquilo, $c \geq 1$.

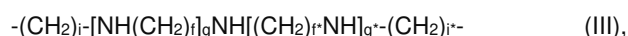
20 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el ácido es ácido fórmico, ácido acético, un sol de sílice de carácter ácido, ácido acético glacial, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

5. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene compuestos de silicio hidrosolubles, bis-aminofuncionales y exentos de grupo alcoxi, agua y un ácido, caracterizado por que

25 a) se disponen agua, un ácido, eventualmente alcohol y/o eventualmente un catalizador y se hidroliza
- al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II

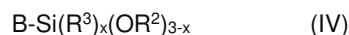


representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

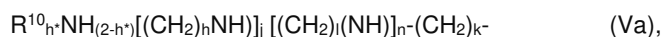


30 en donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 1 a 8, f y/o f* = 1, 2 o 3, g y/o g* = 0, 1 o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación y

- al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



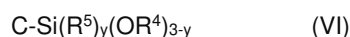
35 con $x = 0$ o 1 , en donde R^2 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



en 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 radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o

40 $[NH_2(CH_2)_m]_2N(CH_2)_p-$ (Vb),

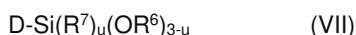
en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y/o sus productos de condensación y eventualmente
- al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



ES 2 768 605 T3

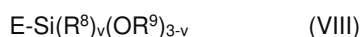
con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado /o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente

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



con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R^7 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R^6 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente

10 - al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII



con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical $R^{8^*}-Y_m-(CH_2)_s-$, en donde R^{8^*} corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,

20 - y el alcohol se separa,

encontrándose el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol entre 1,0 y 5,4, o

b) se dispone una solución acuosa de al menos un silano hidrosoluble de la fórmula general II, tal como se define en la reivindicación 5, y de la fórmula IV, tal como se define en la reivindicación 5 o sus productos de condensación hidrosolubles,

25 y se añaden ácido, eventualmente alcohol y eventualmente un catalizador y eventualmente uno o varios silanos adicionales de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII o sus productos de condensación,

- y el alcohol se separa,

encontrándose el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol entre 1,0 y 5,4.

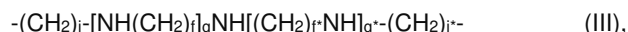
30 6. Procedimiento para la preparación de una composición según las reivindicaciones 1 a 4, que contiene compuestos de silicio hidrosolubles, bis-aminofuncionales y exentos de grupo alcoxi, agua y un ácido, caracterizado por que

se disponen un disolvente orgánico, agua, un ácido y/o eventualmente un catalizador y se hidroliza

- al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II

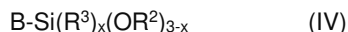


35 representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

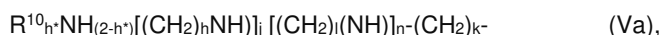


en donde i, i^* , f, f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 1$ a 8, f y/o $f^* = 1, 2$ o 3, g y/o $g^* = 0, 1$ o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación y

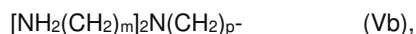
40 - al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



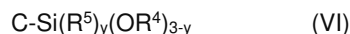
con $x = 0$ o 1 , en donde R^2 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



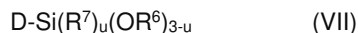
45 en donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ o 2, $j = 0, 1$ o 2; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ o 2; $0 \leq k \leq 6$ y R^{10} corresponde a un radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y/o sus productos de condensación y eventualmente
 - al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI



5 con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R⁵ corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R⁴ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente
 - al menos un radical epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII



10 con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y eventualmente
 - al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII

15 $\text{E-Si(R}^8)_v(\text{OR}^9)_{3-v} \quad (\text{VIII})$

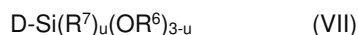
con $v = 0$ o 1 , en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical R⁸-Y_m-(CH₂)_s-, en donde R⁸ corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH₂, O, arilo o S, y m es = 0 o 1 y s = 0 o 2, o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R⁹ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,
 - y el alcohol de hidrólisis y el disolvente se separan,
 - el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol de hidrólisis y del disolvente se encuentra entre 1,0 y 5,4.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el disolvente comprende al menos un alcohol elegido del grupo metanol, etanol, propanol y/o sus mezclas.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII, sus productos de condensación y/o mezclas de estos se añaden en solución acuosa y/o alcohólica, en particular, por que los silanos de las fórmulas generales II, IV, VI, VII y/u VIII y/o sus productos de condensación se añaden sucesivamente o en forma de mezcla.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que se dispone un alcohol, al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula general II y/o su producto de condensación y se hidrolizan mediante la adición de agua y eventualmente de un ácido, y eventualmente se condensan, en particular, a continuación, se añaden, sucesivamente o en forma de mezcla, al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula VI y eventualmente al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV, eventualmente al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII, y eventualmente al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII y/o sus productos de condensación.

10. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene compuestos de silicio esencialmente hidrosolubles, bis-aminofuncionales y exentos de grupos alcoxi, agua y un ácido,
 40 caracterizado por que
 - al menos un epoxi- o éter-alcoxisilano de la fórmula general VII

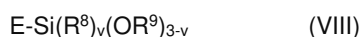


45 con $u = 0$ o 1 , en donde D corresponde a un radical 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo o a un radical polialquilglicol-3-propilo, R⁷ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R⁶ corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación y/o
 - al menos un alquilalcoxisilano de la fórmula general VI

50 $\text{C-Si(R}^5)_y(\text{OR}^4)_{3-y} \quad (\text{VI})$

con $y = 0$ o 1 , en donde C corresponde a un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R^5 corresponde a un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y/o a un radical arilo, R^4 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o sus productos de condensación y/o

5 - al menos un alcoxisilano organofuncional de la fórmula VIII

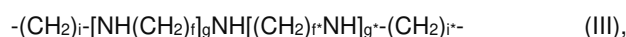


con $v = 0$ o 1 , en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, E corresponde a un radical $R^8-Y_m-(CH_2)_s-$, en donde R^8 corresponde a un radical alquilo con 1 a 9 átomos de C mono-, oligo- o per-fluorado o a un radical arilo mono-, oligo- o per-fluorado, en donde, además, Y corresponde a un radical CH_2 , O, arilo o S, y m es $= 0$ o 1 y $s = 0$ o 2 , o a un radical vinilo, alilo, isopropenilo, un radical mercaptoalquilo, un radical sulfanalquilo, un radical ureidoalquilo, un radical acriloxialquilo o un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, y R^9 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y/o sus productos de condensación,

10 - y en presencia de agua y en presencia de un ácido y opcionalmente de un catalizador y agua y eventualmente de un disolvente se hidrolizan al menos en parte y,
 15 - a continuación, en una segunda etapa de hidrólisis
 - en presencia de agua adicional y eventualmente ácido adicional,
 - se añade al menos un bis-aminoalcoxisilano de la fórmula II

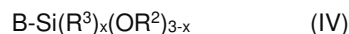


representando A un grupo bis-aminofuncional de la fórmula III

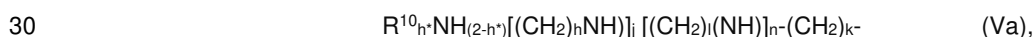


en donde i, i^* , f, f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 1$ a 8, f y/o $f^* = 1, 2$ o 3, g y/o $g^* = 0, 1$ o 2 y R^1 corresponde a un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, cíclico y/o ramificado, y/o sus productos de condensación y

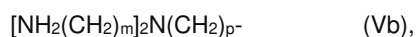
25 - al menos un aminoalquilalcoxisilano de la fórmula IV



con $x = 0$ o 1 , en donde R^2 es un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico y B corresponde a uno de los siguientes grupos aminofuncionales de la fórmula general Va o Vb



en 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 radical bencilo, arilo, vinilo, formilo y/o a un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, y/o



35 en donde $0 \leq m \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, y/o sus productos de condensación,
 - se hidrolizan y el alcohol se separa esencialmente.
 - el valor del pH de la composición después de la separación del alcohol se encuentra entre 1,0 y 5,4.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que se añaden cargas inorgánicas.

40 12. Uso de una composición según la reivindicación 1, en mezclas con composiciones basadas en silano, en donde la mezcla contiene opcionalmente una composición que comprende compuestos de silicio bis-aminofuncionales junto con una composición basada en silano a base de silanos alquil-, alqueni-, aril-, epoxi-, dihidroxialquil-, aminoalquil-, polialquilglicolalquil-, halogenoalquil-, mercaptoalquil-, sulfanalquil-, ureidoalquil-, acriloxialquil-funcionales y/o tetraalcoxi-funcionales y/o sus mezclas.

45 13. Uso según la reivindicación 12 para la modificación, para el tratamiento de superficies de sustrato y/o para la constitución de una capa de barrera sobre superficies de sustrato, para la hidrofobización, como protección frente a la corrosión, para la consolidación de la roca y/o la oleofobización de superficies de sustrato, para la hidrofobización de metal, tal como acero fino, aluminio, acero, titanio, vidrio, material sintético, polímeros, superficies minerales, hormigón, ladrillos, mortero, estucado, arenisca, fibras naturales, papel, madera, para la imprimación de superficies de vidrio, superficies metálicas, superficies minerales, hormigón, mortero, estucado, arenisca o fibras naturales,

5 papel, madera, como protección frente a la corrosión de metales, hormigón, mortero y/o ladrillos y/o como aditivo en formulaciones acuosas de pintura o resina o como revestimiento anti-huella dactilar, como protección frente a la corrosión de metales o bien superficies metálicas no tratados o previamente tratados, en particular de superficies metálicas fosfatadas, cromadas, cromitadas o zincadas, así como de superficies metálicas zincadas, las cuales, por su parte, están fosfatadas, cromadas o cromitadas.

10 14. Uso de una composición según la reivindicación 1 para la modificación, para el tratamiento de superficies de sustrato y/o para la constitución de una capa de barrera sobre superficies de sustrato, para la hidrofobización, como protección frente a la corrosión, para la consolidación de la roca y/o la oleofobización de superficies de sustrato, para la hidrofobización de metal, tal como acero fino, aluminio, acero, titanio, vidrio, material sintético, polímeros, superficies minerales, hormigón, ladrillos, mortero, estucado, arenisca, fibras naturales, papel, madera, para la imprimación de superficies de vidrio, superficies metálicas, superficies minerales, hormigón, mortero, estucado, arenisca o fibras naturales, papel, madera, como protección frente a la corrosión de metales, hormigón, mortero y/o ladrillos y/o como aditivo en formulaciones acuosas de pintura o resina o como revestimiento anti-huella dactilar, como protección frente a la corrosión de metales o bien superficies metálicas no tratados o previamente tratados, en particular de superficies metálicas fosfatadas, cromadas, cromitadas o zincadas, así como de superficies metálicas zincadas, las cuales, por su parte, están fosfatadas, cromadas o cromitadas.