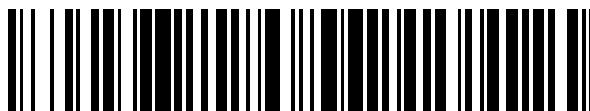


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 823**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 22/16</b>	(2006.01)	<b>C23C 22/76</b>	(2006.01)
<b>C04B 26/30</b>	(2006.01)		
<b>C04B 18/04</b>	(2006.01)		
<b>C09D 5/16</b>	(2006.01)		
<b>C09D 1/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 28/34</b>	(2006.01)		
<b>C04B 24/42</b>	(2006.01)		
<b>C23C 22/60</b>	(2006.01)		
<b>C23C 22/62</b>	(2006.01)		
<b>C23C 22/66</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2013 PCT/US2013/026403**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14126585**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2013 E 13875064 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2956424**

54 Título: **Materiales y revestimientos cerámicos de fosfato inorgánico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2020**

73 Titular/es:

**LATITUDE 18, INC. (100.0%)  
8711 Regatta Court  
Sims, North Carolina 27880 , US**

72 Inventor/es:

**PATEL, SAMEERKUMAR VASANTLAL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 796 823 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**

Materiales y revestimientos cerámicos de fosfato inorgánico

**5 Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a materiales cerámicos hidrófobos de fosfato metálico que comprenden un elemento del Grupo IV de sílice, germanio, estaño o plomo que tiene al menos un hidrocarburo unido covalentemente al anterior. De manera específica, la composición cerámica de fosfato inorgánico se prepara a partir de uno o más componentes de fosfato ácido, un exceso molar de uno o más componentes de óxido de metal alcalino o hidróxido de metal, y una cantidad eficaz de uno o más elementos del Grupo IV de silicio, germanio, estaño o plomo que tiene al menos un hidrocarburo unido covalentemente al anterior.

**Antecedentes**

Proporcionar impermeabilización a materiales cerámicos y/o a formas o revestimientos cementosos ha sido algo muy complicado. Normalmente, materiales resistentes al agua se incluyen en la formulación preconformada con el deseo de que se emitan o migren hacia la superficie durante o después del fraguado. Dichas técnicas dan como resultado la disipación de las propiedades de repulsión de agua con el tiempo. La naturaleza básica de dichos materiales ha resistido la mayoría de los intentos de incorporar materiales directamente a la estructura cerámica/de cemento sin alterar, de una forma negativa, las propiedades del material cerámico/de cemento. Proporcionar resistencia a las bacterias y/o mohos a las superficies metálicas y no metálicas, sin el uso de sustancias químicas fungicidas y bactericidas en forma de revestimientos cerámicos ha sido algo muy complicado. Normalmente, se incluyen uno o más fungicidas y bactericidas en la formulación cerámica o de cemento preconformada con el deseo de que se emitan o migren hacia la superficie durante o después del fraguado. Dichas técnicas dan como resultado la disipación de las propiedades fungicidas/bactericidas con el tiempo y, además, requieren utilizar un exceso de dichos aditivos. Por otra parte, el uso de fungicidas y bactericidas o de clases de bactericidas y fungicidas específicos finalmente da como resultado cepas resistentes de dichos organismos.

El documento US2011/0143154 divulga un revestimiento anticorrosión que comprende óxido de magnesio y monofosfato de potasio.

**Sumario**

La invención se define en las reivindicaciones.

En una primera realización de la divulgación, se proporciona un material cerámico de fosfato metálico. El material cerámico de fosfato metálico que comprende un elemento del Grupo IV de sílice, germanio, estaño o plomo que tiene al menos un resto hidrocarburo unido covalentemente al anterior.

En un primer aspecto de la primera realización, el al menos un resto hidrocarburo es, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, haloalquilo (por ejemplo, fluoroalquilo o cloroalquilo).

En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la primera realización, el elemento del Grupo IV está unido directa o indirectamente, de forma covalente y/o mecánica, al material cerámico de fosfato metálico.

En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la primera realización, el elemento del Grupo IV es silicio.

En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la primera realización, la composición además comprende, químicamente unido, uno o más silicatos de mineral inorgánico, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio, caolín calcinado, sílice coloidal y dióxido de silicio amorfo.

En una segunda realización, se proporciona un método para conformar un material cerámico de fosfato metálico hidrófobo. El método comprende combinar: (i) al menos un componente de fosfato ácido poco soluble; (ii) al menos un componente de óxido básico o hidróxido poco soluble; y (iii) al menos un agente hidrófobo que comprende un elemento del Grupo IV de sílice, germanio, estaño o plomo que tiene al menos un hidrocarburo unido covalentemente al anterior. El hidrocarburo es, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, haloalquilo.

En un aspecto de la segunda realización, el elemento del Grupo IV es silicio.

En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda

realización, el al menos un agente hidrófobo es al menos un siloxano polimérico u oligomérico con grupos silanol y/o alcóxilo reactivos, o, es al menos un organosiliconato.

5 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, el al menos un componente de fosfato ácido es al menos un monofosfato de potasio, monofosfato de calcio y sus hidratos. El al menos un componente básico poco soluble es al menos uno de óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de cobre e hidróxidos de los mismos, o, independientemente o en combinación, salmuera de magnesio que contiene una cantidad eficaz de hidróxido de magnesio.

10 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, el al menos un componente de fosfato ácido es al menos un dihidrogenofosfato de metal alcalino  $MH_2PO_4$ , dihidrogenofosfato de alcalinotérreo  $M(H_2PO_4)_2$  o su hidrato, y mezclas de los mismos. El al menos un componente de fosfato ácido puede ser al menos un monofosfato de potasio (MKP), monofosfato de calcio y sus hidratos.

15 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, el al menos un componente básico poco soluble es uno o más de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio e hidróxido de calcio.

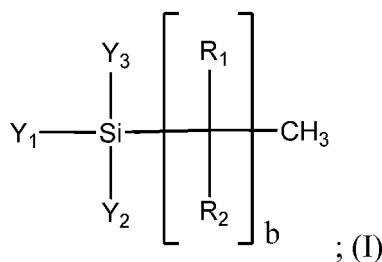
20 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, el al menos un componente de fosfato ácido es uno o más de monofosfato de potasio, monofosfato de calcio y sus hidratos, y el al menos un componente básico poco soluble es uno o más de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio e hidróxido de calcio.

25 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, comprendiendo el método además combinar uno o más de un silicato mineral inorgánico, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio y dióxido de silicio amorfo.

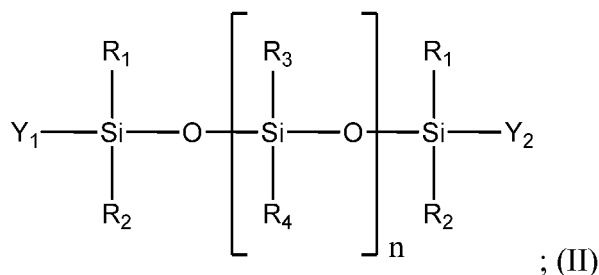
30 En otro aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la segunda realización, la combinación se realiza con alta cizalladura.

35 En una tercera realización, se proporciona una formulación precursora de material cerámico de fosfato metálico. La formulación que comprende: al menos un componente de fosfato ácido poco soluble; al menos un componente de óxido/hidróxido de metal poco soluble en un exceso molar respecto a el al menos un componente de fosfato ácido poco soluble; al menos un mineral inorgánico poco soluble; y al menos un agente hidrófobo combinado con uno o ambos del al menos un componente de fosfato ácido poco soluble y el al menos un componente de óxido o hidróxido de metal poco soluble, comprendiendo el agente hidrófobo al menos un elemento del Grupo IV que tiene un hidrocarburo unido covalentemente al anterior, donde el elemento del Grupo IV es uno o más de silicio, germanio, estaño o plomo.

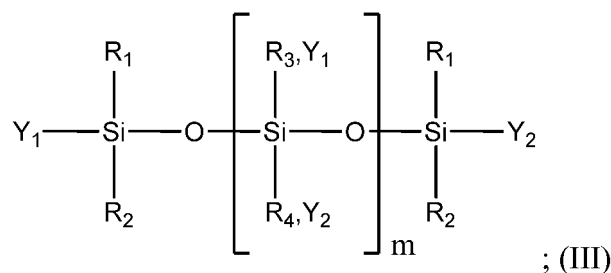
40 En un aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores, el agente hidrófobo tiene la fórmula general (I) o (II) o (III) o (IV):



45 y/o

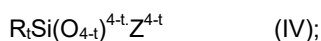


y/o



5

y/o



10

donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada, cíclico o acíclico, o haloalquilo;

15

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son, independientemente, hidroxilo, alcoxi C<sub>1-4</sub>, fenóxido o halógeno; o, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son, independientemente, una sal de metal alcalino, una sal de amonio, una sal de alquilamonio, una sal de fenilamonio o una sal de alquilfenilamonio de Si-OH;

20

b es 0-21; n es mayor de 1.000 a 1.000.000;

m es 0-1.000; y

25

Z es sodio o potasio. El precursor puede comprender además uno o más de un silicato inorgánico mineral polco soluble, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio, caolín calcinado, sílice coloidal y dióxido de silicio amorfo.

30

En una cuarta realización, se proporciona una composición acuosa como una lechada o suspensión acuosa. La composición acuosa comprende, comprendiendo la composición acuosa: al menos un óxido metálico o hidróxido de metal poco soluble; al menos un fosfato inorgánico poco soluble; al menos un mineral inorgánico poco soluble; y al menos una sal inorgánica básica soluble.

35

En un aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores, el al menos un componente de fosfato ácido es al menos un monofosfato de potasio, monofosfato de calcio y sus hidratos, y el componente básico poco soluble es uno o más de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio o hidróxido de calcio.

40

En un aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores, en donde el al menos un mineral inorgánico poco soluble es uno o más de un silicato inorgánico mineral, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, aluminosilicato, olivino, caolín calcinado, mullita, sílice coloidal, dióxido de silicio o dióxido de silicio amorfo.

45

En un aspecto, en solitario o en combinación con uno cualquiera de los aspectos anteriores, la composición acuosa además comprende el agente hidrófobo anteriormente descrito.

En una quinta realización, se proporciona un método para prevenir o reducir el crecimiento fúngico y/o bacteriano sobre una superficie. El método comprende poner en contacto una superficie con el material cerámico de fosfato

metálico de uno cualquiera de los aspectos anteriores, en donde la superficie, después de la puesta en contacto, proporciona un entorno básico de al menos pH 9; y evitar o reducir el crecimiento fúngico o bacteriano sobre la superficie. En un aspecto, la superficie se asocia con un artículo médico, dispositivo médico, equipo médico, barrera hidroléctrica, casco de barco o estructura.

5 En una sexta realización, se proporciona un método para prevenir o reducir la unión de moluscos sobre una superficie. El método comprende: combinar la formulación precursora del material cerámico de fosfato metálico de cualquiera de las realizaciones o aspectos anteriores; poner en contacto una superficie con la formulación precursora del material cerámico de fosfato metálico combinado, en donde la superficie, después de la puesta en contacto, proporciona un entorno básico de al menos pH 9 a pH 14; y evitar o reducir la unión de moluscos sobre una superficie. En un aspecto, los moluscos son mejillón cebra o mejillón quagga.

### Breve descripción de los dibujos

15 NINGUNA

### Descripción detallada

20 La presente divulgación proporciona, entre otras cosas, revestimientos de material compuesto de tipo fosfato hidrófobos idóneos de manera única que tienen propiedades hidrófobas que minimizan o reducen la penetración de agua y/o la corrosión de los metales, por ejemplo, aceros y hierro, y hace innecesario el uso de aleaciones de acero o hierro tales como composiciones galvanizadas (revestidas de cinc) o composiciones cromadas.

25 Como se utiliza en el presente documento, las expresiones "componente de fosfato ácido" y "precursor de fosfato ácido" y "componente ácido" y "Parte A" se utilizan indistintamente, salvo que se indique otra cosa. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "componente de fosfato ácido poco soluble" se refiere a fosfatos inorgánicos de la fórmula química  $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$ , donde A es el catión metálico, o mezclas de los mismos; donde  $m = 1-3$ , y  $n = 0-6$ .

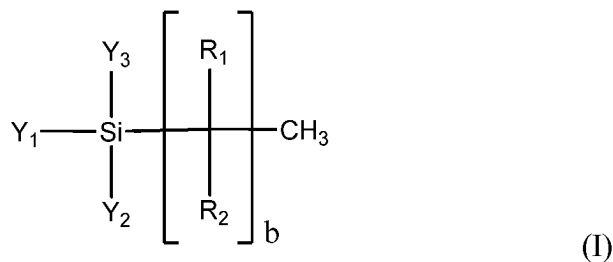
30 Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "componente de óxido metálico básico poco soluble y de hidróxido metálico básico poco soluble" y "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" se utilizan indistintamente salvo que se indique otra cosa. Las expresiones "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" con inclusivos de materiales que son poco solubles, por ejemplo, tienen valores bajos de las constantes de solubilidad del producto en medio acuoso, por ejemplo, constantes de solubilidad ( $K_{sp}$ ) de al menos  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  o menores. En un aspecto, la solubilidad del componente básico poco soluble es menos de aproximadamente 0,1 moles/litro de agua. En un aspecto, Las expresiones "componente de óxido metálico básico poco soluble y de hidróxido metálico básico poco soluble" y "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" son exclusivas de materiales que son fácilmente solubles, por ejemplo, tienen valores altos de las constantes de solubilidad del producto en medio acuoso.

45 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "sal inorgánica soluble en agua" es inclusiva de materiales que son fácilmente solubles en medio acuoso, por ejemplo, constantes de solubilidad ( $K_{sp}$ ) de al menos  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  o mayores, y tienen un pH en medio acuoso entre aproximadamente 10 a aproximadamente 14, entre aproximadamente de 11 a 14, entre aproximadamente de 12 a 14, o entre aproximadamente de 13 a 14. En un aspecto, la solubilidad de la sal inorgánica básica soluble en agua es mayor de aproximadamente 0,1 moles/litro de agua, o mayor de aproximadamente 1 moles/litro de agua. "Sal inorgánica básica de un ácido inorgánico" y "sal inorgánica básica" incluyen, a modo de ejemplo, una o más de una sal bialcalina y/o trialcalina o de alcalinotérreo de fosfato ( $PO_4^{-3}$ ), silicato ( $SiO_4^{-3}$ ), alquilsilicato (alquil- $SiO_3^{-3}$ ) o aluminato ( $Al_2O_4^{-2}$ ). Se pueden usar otras sales inorgánicas básicas fácilmente solubles en medio acuoso, que proporcionan un pH en medio acuoso mayor de 10, mayor de 11, mayor de 12, mayor de 13, o un pH en medio acuoso comprendido entre 10 y 14, por ejemplo, hidróxido potásico y, en menor medida, hidróxido sódico. La cantidad de sal inorgánica básica presente en una mezcla acuosa del componente de óxido/hidróxido de metal poco soluble, en solitario o en combinación con uno o más silicatos inorgánicos poco solubles en medio acuoso, puede estar comprendida de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente un 95 por ciento en peso o aproximadamente un 3-75 por ciento en peso, o 5-50 por ciento en peso de sólidos.

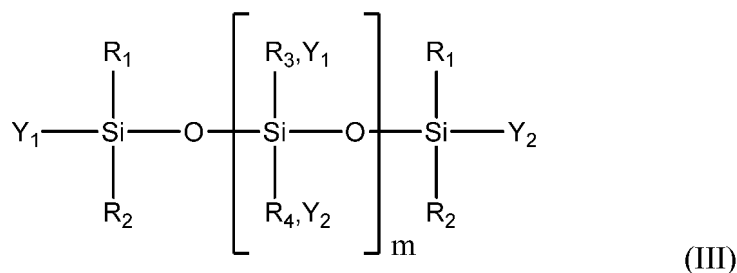
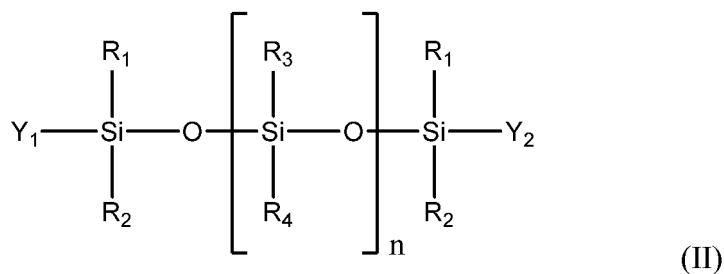
60 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "mezcla acuosa" se refiere a una combinación de al menos una cantidad de agua y al menos uno del fosfato ácido o componente básico poco soluble. Por ejemplo, la mezcla acuosa puede contener principalmente agua y una suspensión, dispersión o lechada de los componentes, y también puede contener componentes no acuosos tales como alcoholes y otros disolventes. Preferentemente, el agua es la fase líquida principal.

65 La cantidad de sólidos (por ejemplo, el fosfato ácido, componente básico poco soluble y/u otros sólidos) presentes en la mezcla acuosa puede estar comprendida de 1 por ciento en peso a aproximadamente un 95 por ciento en peso, preferentemente 35-90 por ciento en peso o 50-80 por ciento en peso de sólidos.

En un aspecto, el agente hidrófobo tiene la fórmula general (I) o (II) o (III):



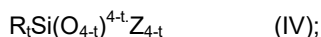
5



- 10 donde  $x \geq 1 \leq 3$ ;  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  son, independientemente, hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, haloalquilo; donde  $Y_1, Y_2$  son, independientemente: hidroxilo, alcoxi  $C_{1-4}$ , halógeno, fenóxido, o,  $Y_1, Y_2$  son una sal de metal alcalino, con, sal de amonio, sal de alquilamonio, una sal de fenilamonio o sal de alquilfenilamonio de  $\text{Si-OH}$ ;  $n$  es mayor de 1.000 a 1.000.000;  $m$  es 0-1.000. Las Fórmulas (I) o (II) pueden ser sólidos o líquidos, y se pueden usar puras o en emulsiones acuosas (incluidos los tensioactivos). Las combinaciones de dos o más de las fórmulas (I), (II) y (III) se pueden usar en cualquier cantidad en la Parte A y en la Parte B; o en cualquier combinación y cantidad con cualquiera de la Parte A o la Parte B, tanto en la Parte A como en la Parte B; o solamente en la Parte A o solamente en la Parte B. Las composiciones de las fórmulas I-III incluyen donde  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  son, independientemente, un fluoroalquilo, por ejemplo, alquilos de 1-20, 2-20, o 2-4 átomos de carbono terminados en trifluorometilo. Se pueden usar otros fluoroalquilos.

20

En otro aspecto, el agente hidrófobo tiene la fórmula general (IV):



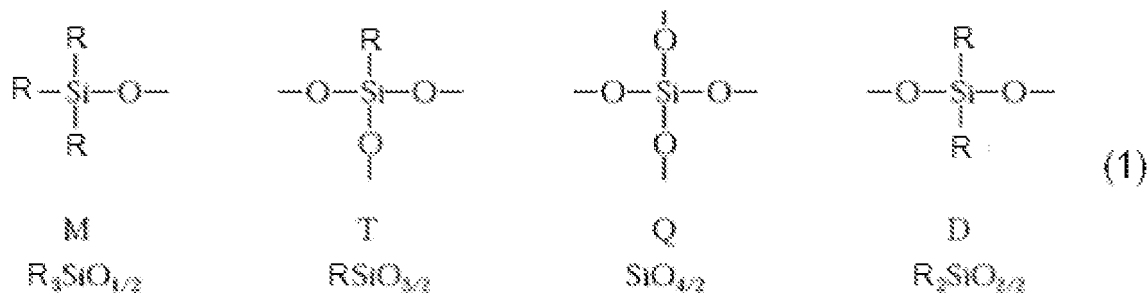
- 25 donde  $m \geq 1 \leq 3$ ;  $R_1, R_2$  y  $R_3$  son, independientemente, alquilo  $C_{1-20}$ , fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, no sustituido o sustituido con halógeno; donde  $Z$  es, independientemente, uno o más de un catión de metal alcalino, catión de alcalinotérreo, o catión de amonio. Catión de amonio es inclusivo de uno o más de catión de tetra(alquil,bencil)amonio, catión de tri(alquil,bencil)amonio, catión de di(alquil,bencil)amonio, catión de tetra(bencil)amonio, catión de monoalquilamonio, catión de tetraalquilamonio, catión de trialquilamonio, catión de dialquilamonio. Las composiciones de fórmula IV incluyen donde  $R_t$  es metilo, etilo, (sec- o *terc*-)butilo, donde  $t = 1$  y  $Z$  es sodio o potasio. Las composiciones de fórmula IV incluyen donde  $R_t$  es fluoroalquilo, por ejemplo, alquilos de 1-20, 2-20, o 2-4 átomos de carbono terminados en trifluorometilo. Se pueden usar otros fluoroalquilos. En un aspecto, la sal de alquilsiliconato puede ser tanto la sal inorgánica básica soluble como el agente hidrófobo.

- 35 Las combinaciones de dos o más de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) se pueden usar en cualquier cantidad en la Parte A y en la Parte B; o en cualquier combinación y cantidad con cualquiera de la Parte A o la Parte B, tanto en la Parte A como en la Parte B; o solamente en la Parte A o solamente en la Parte B. En un aspecto, el uso de la fórmula (IV) con una única cadena alquílica corta, (por ejemplo, metilo o etilo) como sal de organosiliconato de metal alcalino, son de utilidad. Sin pretender quedar sujeto por teoría particular alguna, se cree que una fórmula (IV) con una única cadena alquílica corta proporciona un resto de organosiliconato como un componente integrado en el material

40

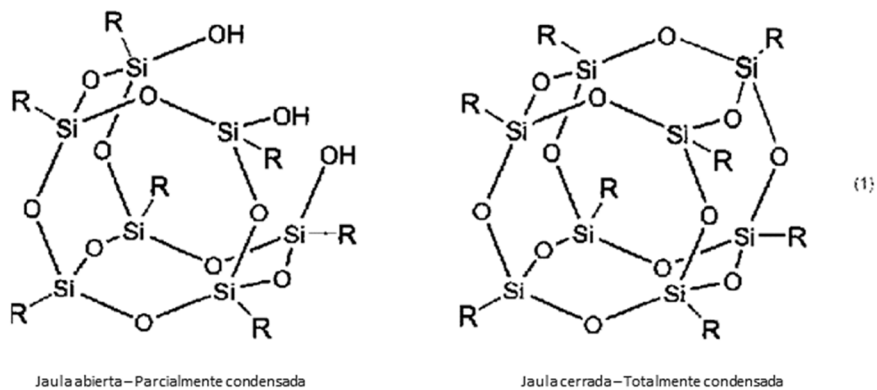
cerámico de fosfato metálico donde el tamaño y/o la naturaleza del grupo alquilo transmite un efecto mínimo a las propiedades de la cerámica a la vez que optimiza su hidrofobicidad.

5 En un aspecto, el agente hidrófobo comprende uno o más siloxanos y/o polisiloxanos. Numerosos polisiloxanos, con variadas estructuras de la cadena principal son adecuados para su uso como componente precursor. Con referencia a la Ecuación (1), se presentan diversas formas de polisiloxanos, por ejemplo, las formas cadenas principales M, T, Q, y D, donde R es, independientemente, alquilo o arilo:



10 En diversos aspectos, el polisiloxano puede comprender uno o más grupos funcionales reactivos. El polisiloxano se puede mezclar con polímeros que contienen silicona no reactivos. Los ejemplos de polímeros que contienen silicona reactivos con grupos reactivos incluyen, por ejemplo, polisiloxanos lineales o ramificados, y/o polisiloxanos lineales o ramificados con múltiples grupos reactivos tales como grupos funcionales Si-H (hidruro de silicio), hidroxilo, alcoxi, amina, cloro y tiol. Algunos ejemplos específicos de dichos polisiloxanos lineales o ramificados incluyen polidimetilsiloxanos terminados en grupos funcionales o con grupos funcionales ramificados, polidimetil-co-difenilsiloxanos y polidimetil-co-metilfenilsiloxanos. Los grupos reactivos pueden estar situados en uno o ambos extremos de los polímeros de silicona reactivos, y/o en cualquier punto a lo largo de la cadena principal y/o las ramas del polímero.

20 En un aspecto, uno o más de los agentes hidrófobos puede comprender un silsesquioxano y/o resto silsesquioxano poliédrico oligomérico ("restos POSS"). Los restos POSS adecuados para la presente divulgación se representan generalmente por la Fórmula (1) siguiente:



25 que muestra un ejemplo representativo de restos POSS de jaula abierta, jaula parcialmente condensada y jaula cerrada totalmente condensada, en donde los grupos R pueden ser iguales o diferentes, opcionalmente, siendo al menos uno de los grupos R un grupo que tiene funcionalidad química, que se describe adicionalmente a continuación. El grupo R puede ser igual o diferente, se selecciona de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, amina, cloro o tiol. En los aspectos anteriores, al menos uno de los grupos R puede ser opcionalmente un grupo no reactivo, que puede ser igual o diferente, seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1-30</sub> sustituido, ramificado, no ramificado, cíclico o acíclico, y arilo y/o grupo arilo C<sub>6-30</sub> sustituidos, ramificados o no ramificados sustituidos.

35 "Resto POSS", como se utiliza en el presente documento, incluye silsesquioxanos poliédricos oligoméricos, y compuestos, polímeros/oligómeros orgánicos, polímeros/oligómeros inorgánicos, y polímeros orgánicos/inorgánicos que contienen uno o más restos de silsesquioxano de jaula abierta y/o cerrada, con cualquiera de los grupos R y/o grupos químicos funcionales, anteriormente descritos. Los ejemplos de restos POSS abarcados por la presente divulgación incluyen, aunque no de forma limitativa, moléculas de jaula abierta y/o de jaula cerrada, que tienen desde cero hasta, e incluyendo, ocho sitios no reactivos o reactivos, donde cada uno de los sitios, independientemente, puede ser grupos que contienen alquilo sustituido/no sustituido, alquilo ramificado/no

ramificado, alquilo cíclico/acíclico, hidroxilo, alcoxilo, amina, halo/cloro, hidrógeno, tiol, silano, arilo, sustituido arilo y/o estirenilo.

5 En un aspecto, las siliconas poliméricas u oligoméricas, silanoles, y/o silicatos con al menos un enlace silicio-carbono se incluyen con el componente de fosfato ácido y/o de óxido/hidróxido metálico de un material cerámico de fosfato metálico. La introducción de una cantidad eficaz de uno o más de una silicona polimérica u oligomérica, silanol y/o silicato con al menos un enlace silicio-carbono proporciona, en determinados aspectos, proporciona propiedades hidrófobas al material cerámico de fosfato metálico. En otros aspectos, la introducción de una cantidad eficaz de uno o más de una silicona, silanol y/o silicato con al menos un enlace silicio-carbono proporciona, en determinados aspectos, un producto cerámico de fosfato hidrófobo no poroso que es esencialmente impermeable. La introducción de una cantidad eficaz de uno o más de una silicona polimérica u oligomérica, silanol y/o silicato con al menos un enlace silicio-carbono proporciona, en determinados aspectos, un revestimiento cerámico de fosfato para metales susceptibles de corrosión adecuado para su uso en entornos corrosivos y/o que puede aislar eléctricamente la superficie metálica.

15 Además de gestionar la hidrofobicidad, la presente divulgación proporciona métodos de fabricación que optimizan la preparación de componentes de fosfato ácido y de los componentes básicos poco solubles antes de la combinación, de forma que se pueden gestionar las reacciones químicas y/o el pH de las reacciones químicas de la superficie metálica y de los componentes de fosfato ácido y de los componentes básicos poco solubles. El método de fabricación mejora adicionalmente la incorporación de siliconas poliméricas u oligoméricas, silanoles y/o silicatos con al menos un enlace silicio-carbono en la composición que proporcionan adicionalmente revestimientos de fosfato no porosos insolubles que pueden eliminar la necesidad de tratamientos previos y posteriores convencionales de la superficie metálica.

25 Los ejemplos de los revestimientos de fosfato inorgánico que se proporcionan en el presente documento incluyen un revestimiento de fosfato de magnesio y potasio, y un revestimiento de fosfato de calcio, cualquiera de estos que opcionalmente contienen el uno o más agentes hidrófobos anteriormente analizados. En un aspecto, el revestimiento comprende el agente hidrófobo integrado químicamente entre los anteriores. Estas composiciones se divulgan en el presente documento para proporcionar materiales cerámicos de fosfato metálico, así como revestimientos sobre aceros, aluminio y otros metales susceptibles a la corrosión.

35 Se ha observado ahora que algunos agentes hidrófobos, tales como, por ejemplo, las siliconas poliméricas u oligoméricas, silanoles y/o organosiliconatos con al menos un enlace silicio-carbono, cuando se añaden o se forman "in-situ" con una formulación de componente de fosfato ácido/componente básico poco soluble en agua potencia en gran medida la resistencia al agua, la impermeabilidad, el aislamiento eléctrico y/o la resistencia a la corrosión del revestimiento.

40 También se ha observado ahora que algunos agentes hidrófobos, tales como, por ejemplo, las siliconas poliméricas u oligoméricas, silanoles y/u organosilicatos con al menos un enlace silicio-carbono, junto con uno o más silicatos inorgánicos, SiO<sub>2</sub>, wollastonita y/o un silicato de magnesio amorfo, cuando se añaden o se forman "in-situ" con un componente de fosfato ácido/componente básico poco soluble en agua potencia en gran medida la resistencia al agua, la impermeabilidad, el aislamiento eléctrico y/o la resistencia a la corrosión del material cerámico de fosfato metálico.

45 El material cerámico de fosfato metálico hidrófobo anterior se puede usar de forma monolítica, o bien como un recubrimiento que sirve como preparación de la superficie para revestimiento y/o pintado adicional, una función que realiza eficazmente con una adhesión excelente. A diferencia de los métodos convencionales de pasivación/corrosión que protegen superficies metálicas, la presente divulgación proporciona la mejora del material cerámico de fosfato metálico, reduciendo su porosidad y/o reduciendo su cristalinidad, de forma que la hidrofobicidad se controla y/o aspectos de prevención de la corrosión, y otros, están químicamente asociados con el material cerámico de fosfato metálico.

55 En un aspecto, la suspensión acuosa del componente de fosfato ácido comprende una o más sales de fosfato ácidas, comprendiendo opcionalmente uno o más agentes hidrófobos, con o sin ácido fosfórico, caolín calcinado y/o sílice coloidal, teniendo la mezcla un pH comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6 (estando preferentemente comprendido entre aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5, más preferentemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4).

60 La suspensión acuosa de componente básico poco soluble en agua comprende minerales alcalinos, comprendiendo opcionalmente uno o más agentes hidrófobos, teniendo un pH entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12, preferentemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 14, más preferentemente un pH entre aproximadamente 11 y aproximadamente 13. Los agentes hidrófobos en solitario o junto con wollastonita, silicato de magnesio amorfo, sílice, dióxido de silicio amorfo, tierra de diatomeas, olivino y similares, se pueden añadir al fosfato ácido y/ al componente de óxido/hidróxido de metal básico.

65 Debido a su diferencia de solubilidad, el componente de fosfato ácido, con una mayor solubilidad que la del



componente básico poco soluble en agua, puede solubilizarse primer o en ligero exceso, y puede reaccionar con la superficie metálica (por ejemplo, hierro, acero) para proporcionar iones metálicos (por ejemplo, iones ferrosos) en la superficie y/o la suspensión acuosa de fosfato, que es relativamente ácida en la superficie del metal. A medida que el componente básico poco soluble en agua se solubiliza, puede reaccionar con el componente de fosfato ácido y/o los iones metálicos, y combinarse químicamente con el fosfato metálico en la superficie y/o en solución. Se cree generalmente que la suspensión puede volverse temporalmente alcalina en el entorno local de la superficie metálica, que puede dar como resultado en más cantidad de fosfato ácido procedente de la suspensión que se solubiliza, de forma que el entorno local alrededor de la suspensión de la superficie metálica se vuelve ácida de nuevo. Este proceso de equilibrio á-base se puede repetir muchas veces, alcanzando finalmente el sistema un equilibrio termodinámico y/o cinético en la superficie metálica que se cree que está en el intervalo alcalino. En este proceso, se cree además que los agentes hidrófobos, que son generalmente alcalinos como suspensiones acuosas, se pueden incorporar químicamente al fosfato metálico y/o unirse químicamente a la superficie metálica. Para ser claros, dichos agentes hidrófobos no son meras "cargas". Los agentes hidrófobos se añaden y su objetivo es que se combinen químicamente con uno o más del componente de fosfato ácido, el componente básico poco soluble en agua, y/o una superficie metálica, y/o los restos de fosfato metálico presentes y/o creados. Los agentes hidrófobos se puede combinar, sinérgicamente, por ejemplo, con silicatos inorgánicos, como wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio, olivino, caolín calcinado, mullita, aluminosilicato y dióxido de silicio amorfo, que también se pueden combinar con uno o más del componente de fosfato ácido, el componente básico poco soluble en agua, y/o la superficie metálica, y/o los restos de fosfato metálico presentes y/o creados. Se pueden usar otros silicatos.

Durante este proceso de equilibrio, las siliconas poliméricas u oligoméricas, silanoles, y/u organosilicatos con al menos un enlace silicio-carbono se pueden hidrolizar y combinarse con el fosfato ácido y/u óxido/hidróxido metálico y/o con el uno o más silicatos inorgánicos, SiO<sub>2</sub>, wollastonita y/o silicato de magnesio amorfo.

En un aspecto, el presente método proporciona una superficie tratada de hierro o acero, al menos un resto de hierro-magnesio-fosfato se considera formado, por ejemplo, un hidrogenofosfato de hierro-magnesio hidratado, que es químicamente diferente del FePO<sub>4</sub> (2H<sub>2</sub>O) Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8H<sub>2</sub>O), y/o del Fe<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4H<sub>2</sub>O) proporcionado mediante los procesos de fosfatado de hierro convencionales, siendo el último generalmente cristalino y poroso, teniendo el primero al menos un enlace silicio-carbono. Composiciones adicionales, incluyendo, polifosfatos y/o restos amorfos de compuesto orgánico-Grupo IV, como se ha analizado anteriormente, así como silicatos de metal inorgánicos, analizados a continuación, pueden estar presentes y proporcionar una penetración de agua adicional y/o sinérgica y/o protección contra la corrosión.

El pH final del material cerámico de fosfato metálico o de un revestimiento preparado a partir del mismo se puede proporcionar en el intervalo de pasivación del acero, por ejemplo, entre aproximadamente pH 9 y aproximadamente pH 12, entre aproximadamente pH 9,5 y aproximadamente pH 11,5, entre aproximadamente pH 10,0 y aproximadamente pH 11,0, entre aproximadamente pH 9,0 y aproximadamente pH 10,5, entre aproximadamente pH 9,5 y aproximadamente pH 10,0, entre aproximadamente pH 10,0 y aproximadamente pH 10,5. En un aspecto, se puede proporcionar una naturaleza básica a la superficie de un artículo revestido, por ejemplo entre aproximadamente pH 9 y aproximadamente pH 12, entre aproximadamente pH 9,5 y aproximadamente pH 11,5, entre aproximadamente pH 10,0 y aproximadamente pH 11,0, entre aproximadamente pH 9,0 y aproximadamente pH 10,5, entre aproximadamente pH 9,5 y aproximadamente pH 10,0, entre aproximadamente pH 10,0 y aproximadamente pH 10,5 para prevenir o inhibir el crecimiento o la colonización bacterianos y/o de microorganismos sobre la superficie del artículo revestido. El artículo revestido puede ser, por ejemplo, un artículo médico, casco de barco, superficie, o componente de una instalación de tratamiento del agua.

Se pueden proporcionar revestimientos de conversión similar para el aluminio o las aleaciones de aluminio usando los métodos y composiciones divulgadas en el presente documento y, opcionalmente, la adición de agentes hidrófobos seleccionados entre los que sean óptimos para el aluminio o las aleaciones de aluminio. Otros inhibidores de la corrosión, además de, o independientemente, se pueden añadir a la composición de componente de fosfato ácido/componente básico poco soluble en agua antes del fraguado. Sin pretender quedar sujeto por teoría particular alguna, se cree que el silicato se puede unir covalentemente al aluminio y proporcionar una función anticorrosión, evitando o reduciendo la oxidación del aluminio a su producto de corrosión (por ejemplo, óxido de aluminio) y/o reduciendo o eliminando mohos y/o crecimiento bacteriano sobre su superficie.

Puede emplearse la adición de agentes hidrófobos diferentes a los anteriormente descritos, a la composición de fosfato ácido/componente básico poco soluble en agua.

En un aspecto, las presentes composiciones se pueden configurar como precursores de fosfato inorgánico independientes, atomizables y pulverizables que se pueden pulverizar con un espesor relativamente fino. Las composiciones pueden mantener un elevado contenido de sólidos y seguir manteniendo los sólidos hasta el fraguado y evitando de esta forma que los sólidos migren o se desplacen desde el punto de aplicación, por ejemplo, hacia la parte inferior de una pared, viga, superficie curva, o desde la superficie de un techo. Dichas composiciones cerámicas de fosfato aplicadas mediante pulverización producen revestimientos cerámicos de fosfato de elevada resistencia y rápido fraguado que proporcionan protección contra la corrosión y/o se pueden utilizar como

revestimiento interior junto con un revestimiento o pintura poliméricos, tal como un revestimiento o una pintura de tipo acrílico o de tipo uretano. En un aspecto, dichas composiciones de revestimiento de fosfato para pulverización son adecuadas para el revestimiento por pulverización de superficies metálicas, por ejemplo, elementos estructurales y chasis de vehículos de transporte tales como automóviles, trenes, ciclos, vehículos aeroespaciales, camiones y autobuses.

En un aspecto, la composición cerámica de fosfato atomizable puede comprender un componente de fosfato ácido que comprende una solución acuosa, suspensión o lechada de un fosfato ácido, por ejemplo, de la fórmula química  $A_m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$ , donde A es ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico, o mezclas de los mismos; donde  $m=1-3$  y  $n=0-6$ ; ajustado el primer componente de la solución a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5; un componente básico poco soluble en agua, que comprende, por ejemplo, una solución acuosa, suspensión o lechada de un óxido alcalino o un hidróxido alcalino representado por  $B_{2m}O_m$ ,  $B(OH)_{2m}$ , o mezclas de los mismos, donde B es un elemento de valencia 2m ( $m=1, 1.5, \text{ o } 2$ ), ajustado el segundo componente de la solución a un pH entre 9-14; y opcionalmente un agente modificador de la reología/de suspensión en una cantidad que puede proporcionar adelgazamiento por cizalladura de cualquiera del primer componente o del segundo componente y que, además, puede suspender un elevado contenido de sólidos de cualquiera del primer componente o del segundo componente para atomización. Opcionalmente, los pigmentos y/o el material agregado pueden estar presentes en una cantidad en al menos uno del fosfato ácido y el componente básico poco soluble en agua capaz de transmitir un color y/o textura observables. El revestimiento por pulverización atomizable anterior puede proporcionar un revestimiento fino parecido a una pintura para transmitir hidrofobicidad y/o resistencia a la corrosión a las superficies metálicas. El agente modificador de la reología/de suspensión puede ser al menos uno de goma guar, goma diutano, goma wellan y goma xantano. Mediante el uso de un agente modificador de la reología/de suspensión en una cantidad que puede proporcionar adelgazamiento por cizalladura de cualquiera del componente ácido o del componente básico poco soluble y que, además, puede suspender un elevado contenido de sólidos de cualquiera del componente ácido o del componente básico poco soluble para atomización, se obtienen excelentes revestimientos parecidos a pintura para transmitir resistencia a la corrosión a las superficies metálicas.

Los ejemplos de elementos del Grupo IV con al menos un enlace covalente de carbono incluyen silanos, siloxanos, polisilanos y polisiloxanos. Se pueden usar (poli)silanos y/o (p)olisiloxanos con grupos finales reactivos, por ejemplo alcoxi, en forma de emulsiones aniónicas o catiónicas autorreticulantes o como oligómeros de bajo peso molecular, tales como la silicona POLON™ o los tensioactivos/agentes de dimensionamiento de polisiloxano, los silanos/siloxanos funcionalizados DYNASYLAN™ y los siloxanos funcionalizados poliméricos u oligoméricos, y similares, en cantidades de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 20 por ciento en peso o aproximadamente un 1 por ciento en peso, a aproximadamente un 10 por ciento en peso.

En ciertos aspectos de la presente divulgación, la superficie metálica es la de un metal de transición o su aleación, por ejemplo, hierro, cromo, aluminio, cobre, etc. Los procesos y los artículos preparados a partir de los mismos divulgados y descritos en el presente documento superan muchos, si no todos, los problemas relacionados con los procesos de pasivación parcial del hierro, aceros, aluminio y otros metales susceptibles a la corrosión. Los presentes procesos también proporcionan un método más económico y respetuoso con el medio ambiente para revestir el acero y otras superficies metálicas con revestimientos de fosfato inorgánico ácido-base que no solamente pasivan la capa, sino que también proporcionan resistencia a la abrasión junto con una buena estática, en una etapa.

Los materiales cerámicos de fosfato metálico, cuando se utilizan como revestimiento como se divulga en el presente documento, pueden comprender, en parte, la formación de polifosfatos y, en particular, polifosfatos formados mediante fosfitos en las regiones interfaciales de la superficie del sustrato en la capa de pasivación instantánea. El polifosfato en solitario o combinado con el agente hidrófobo de órgano-Grupo IV puede proporcionar impermeabilidad al agua y a la humedad, e, independientemente, puede mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie metálica. En un aspecto, los polifosfatos junto con los silicatos metálicos están presentes en la superficie metálica y/o en las regiones interfaciales del sustrato metálico comprendiendo la capa de pasivación y/o proporcionando resistencia al agua o protección del material cerámico contra el agua.

Componente de fosfato ácido - El componente de fosfato ácido consiste en un fosfato ácido representativo de la fórmula,  $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$ , donde A es un elemento m-valente tal como sodio (Na,  $m=1$ ), potasio (K,  $m=1$ ), magnesio (Mg,  $m=2$ ), calcio (Ca,  $m=2$ ), aluminio (Al,  $m=3$ ) etc. A también puede ser una fase de óxido reducido cuando se utilizan óxidos de valencia mayor. Por ejemplo, para el hierro, que existe en estados de valencia +2 y +3 ( $FeO$  y  $Fe_2O_3$  como óxidos), A puede ser el metal en el estado de oxidación más bajo. También puede ser un catión de óxidos de un óxido metálico tetravalente tal como  $ZrO^{2+}$ , en cuyo caso,  $m=2$ .  $nH_2O$  de la fórmula anterior es simplemente el agua enlazada, donde n puede ser cualquier número, normalmente comprendido de 0 a 25.

Es posible utilizar hidrofosfatos de metales trivalentes tales como aluminio, hierro y manganeso representado por la fórmula  $AH_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , donde A es un metal de transición que incluye aluminio, hierro, manganeso, itrio, escandio, y todos los lantánidos tales como lantano, cerio, etc.

Cuando el pH del precursor ácido es mayor que el necesario para la presente reacción, se puede añadir ácido fosfórico y el pH se puede ajustar para reducir el pH. Un pH preferido seleccionado está comprendido entre 3 y 4, y

- el pH más preferido está comprendido entre 3 y 3,5, bien aumentando el pH del ácido fosfórico o el de un fosfato ácido tal como el dihidrogenofosfato de magnesio ( $Mg(H_2PO_4)_2$ ) o el trihidrogenofosfato de aluminio ( $AlH_3(PO_4)_2$ ) por neutralización parcial usando un óxido alcalino, hidróxido, o un mineral, o por acidificación de un dihidrogenofosfato tal como el monofosfato de potasio ( $KH_2PO_4$ ) que tiene un pH > 3,5 por adición de una cantidad pequeña pero adecuada de ácido fosfórico o un fosfato ácido de pH bajo tal como  $Mg(H_2PO_4)_2$  o trihidrogenofosfato de aluminio  $AlH_3(PO_4)_2$ . Los ejemplos descritos posteriormente en el presente documento proporcionan la técnica de ajustar este pH.
- Uno o más de los componentes de la presente composición se pueden molturar en húmedo hasta un tamaño de aproximadamente 25 a aproximadamente 150 micrómetros, de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 micrómetros, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 micrómetros de tamaño de partícula promedio para mejorar la atomización y/o el curado/fraguado y/o las cualidades de aspecto del revestimiento. En un aspecto, el fosfato ácido o el precursor ácido se moltura en húmedo de forma que el tamaño de partícula promedio pasa a través de un tamiz de malla 230 (menos de 70 micrómetros).
- Para las composiciones de oxiclورو y oxisulfato, el componente ácido consiste en oxiclورو de magnesio, y en oxisulfatos de magnesio adecuadamente acidificados bien con ácido clorhídrico o bien con ácido sulfúrico para reducir el pH.
- Se puede añadir agua al componente precursor para reducir la viscosidad del mismo, o bien se pueden usar otros tipos de agentes reductores de la viscosidad y/o modificadores de la reología. También se pueden añadir a este precursor aditivos comerciales que evitan el crecimiento de algas de forma que no se produzca el crecimiento de algas durante el almacenamiento de este precursor.
- Los componentes básicos poco solubles incluyen, por ejemplo, óxidos básicos, hidróxidos y minerales básicos. El componente básico poco soluble en agua generalmente consiste en un óxido escasamente soluble o, preferentemente, un hidróxido con una constante del producto de solubilidad menor que la del precursor de fosfato ácido. El óxido se puede representar por la fórmula  $B^{2m}O_m$  o  $B(OH)_{2m}$ , donde B es un metal 2m-valente. Todos los óxidos de metal divalente ( $m=1$ ), y algunos óxidos de metal trivalente están comprendidos en esta categoría de óxidos con constante del producto de solubilidad baja. Los ejemplos de óxidos divalentes son, pero no de forma limitativa, óxido de magnesio, óxido de bario, óxido de cinc, óxido de calcio y óxido de cobre. Los ejemplos de óxidos trivalentes en estado reducido son óxido de hierro (FeO), y óxido de manganeso (MnO). En aspectos preferidos de la presente divulgación, se utiliza un exceso de 0 a aproximadamente 10 molar del componente básico poco soluble en agua respecto al componente ácido. Por ejemplo, se puede usar un exceso de aproximadamente 0,1-10 molar de  $Mg(OH)_2$  basado en el fosfato ácido MKP. En un aspecto, la relación molar de los componentes ácido:base puede estar comprendida de aproximadamente 0,9:1,0 a aproximadamente 1,0:3,0; preferentemente, de aproximadamente 1,0:2,0; y lo más preferentemente, de aproximadamente 1,0:1,8. Por ejemplo, la composición que comprende  $Mg(OH)_2:KH_2PO_4 = 1,8:1,0$  proporciona volúmenes iguales de las Partes A y B durante la pulverización. En otros aspectos, los revestimientos para pulverización de las presentes composiciones que tienen una relación molar de aproximadamente 1:2 o de aproximadamente 1: 1,5 (componentes ácido:base) con mezclado, se pulverizan bien y protegen eficazmente contra la corrosión y/o proporcionan impermeabilidad.
- En un aspecto, para conseguir una velocidad de fraguado deseada y prevenir el descolgamiento de un revestimiento preparado a partir del material cerámico de fosfato divulgado en el presente documento, se puede usar aproximadamente un 30-50 por ciento en peso de óxido/hidróxido de metal básico y aproximadamente un 55-75 por ciento en peso de componente de fosfato ácido. En un aspecto preferido, se puede usar aproximadamente un 40 por ciento en peso de hidróxido de magnesio y aproximadamente un 62 por ciento en peso de fosfato monopotásico. Se pueden usar otras cargas para revestir superficies horizontales.
- Se ha observado que, sin un agente de estabilización básico, tal como  $K_3PO_4$  o KOH, un óxido/hidróxido de metal básico con un silicato mineral (o Parte B) es inestable. Sorprendentemente, el agente de estabilización básico concreto no es intuitivo, por ejemplo, se ha descubierto que  $K_3PO_4$  o KOH son eficaces para estabilizar una solución de un óxido/hidróxido de metal básico con un silicato mineral, mientras que NaOH no proporciona una cantidad de dicha estabilización tan eficaz. Sin quedar sujeto por teoría particular alguna, se cree que el catión potasio y/o el anión fosfato contribuye, en parte, a la estabilización del de la mezcla de óxido/hidróxido de metal básico y silicato mineral. Por tanto, una cantidad eficaz del presente agente de estabilización básico proporciona el control de la viscosidad de un óxido/hidróxido inorgánico básico con un silicato mineral o una Parte B, evitando o eliminando cambios de viscosidad con el tiempo, por ejemplo, un cambio de viscosidad que convertiría el óxido/hidróxido inorgánico básico con un silicato mineral o Parte B en inútil para la pulverización. En un aspecto, la carga mínima del agente de estabilización básico es de aproximadamente 2 a aproximadamente un 15 por ciento en peso, de 3 a aproximadamente un 10 por ciento en peso (del óxido/hidróxido de metal básico y silicato mineral, o Parte B). Más del 15 por ciento en peso del agente de estabilización básico, por ejemplo, da como resultado cambios en el tiempo de fraguado y requiere además un ajuste del óxido/hidróxido de metal básico.
- Por motivos que no se comprenden completamente, cuando el componente ácido es ácido fosfórico y el componente básico poco soluble en agua es un óxido de metal, por ejemplo, óxido de hierro, en una cantidad estequiométrica

superior al 10 % del componente de fosfato ácido, la resistencia a la corrosión es menor que cuando se utilizan los componentes de fosfato ácido/componente básico poco soluble en agua divulgados en el presente documento, en particular, componentes ácido/base poco solubles. Por tanto, en un aspecto, la mejora en la protección contra la corrosión se consigue cuando se excluyen tanto el ácido fosfórico como el fosfato ácido inorgánico y el óxido de hierro como el precursor de óxido metálico.

En otro aspecto, las presentes composiciones, tanto a granel como en forma de revestimiento, se pueden formular para proporcionar propiedades estéticas, tales como color, brillo correcto, y textura. Este efecto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la adición de pigmentos, agregación de color, vidrio triturado, arena, etc., a las presentes formulaciones de fosfato ácido/óxido/hidróxido de metal alcalino con un agente hidrófobo. Por ejemplo, el revestimiento resultante que comprende vidrio triturado preparado según los procesos divulgados en el presente documento proporciona una superficie vítrea muy densa. Se pueden añadir pigmentos cerámicos adecuados adicionales para producir pinturas coloreadas. También se puede utilizar vidrio soluble con las presentes composiciones anteriores en formulaciones para revestimiento de objetos sólidos, para proporcionar revestimientos sólidos vítreos muy densos que tengan resistencia a la corrosión.

*Sección experimental*

Lo siguiente son ejemplos son ilustrativos de las realizaciones actualmente divulgadas, y no se deben considerar como limitantes o restrictivos. Todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y así sucesivamente, utilizados en el presente documento pueden entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos definidos en el presente documento pueden ser aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener. Al final, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de cualquier reivindicación en cualquier solicitud que reivindique la prioridad de la presente solicitud, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y enfoques de redondeo ordinarios. Se llevaron a cabo varios ejemplos experimentales, enumerados a continuación, para formular, revestir y demostrar los atributos de las presentes composiciones divulgadas en el presente documento. Los valores de pH se proporcionaron usando pH-metros que tienen una precisión de +/- 0,5.

*Composición de revestimiento de fosfato inorgánico hidrófobas*

Se puede usar una gama de composiciones de fosfato como revestimientos inhibidores de la corrosión, acordes con el espíritu y el alcance de los divulgado y descrito en el presente documento, se proporcionan los siguientes ejemplos ilustrativos no limitativos:

Tabla 1. Composiciones cerámicas de fosfato ilustrativas

Muestra	Parte A	Parte B
	Porcentaje en peso (%) de Parte A	Porcentaje en peso (%) de Parte B
A	fosfato monopotásico (MKP) (~ 63-64 %)  ácido fosfórico (~ 8 %) goma xantano (0,15 %) SiO <sub>2</sub> cristalino (~ 1,5 %)  resto de agua	hidróxido de magnesio (~ 38-39 %) wollastonita (~ 20-21 %) goma xantano (0,07 %) K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~ 3,5 %) metilsiliconato de potasio (40 % de sólidos) (~ 9 %) resto de agua ~ 27-28 %
B	Monofosfato de potasio (MKP) = ~ 63-64 %  (~ 63-64 %) ácido fosfórico (~ 8 %) goma xantano (0,15 %)  SiO <sub>2</sub> cristalino (~ 1,5 %) siloxano de cadena corta funcionalizado con alquilo oligomérico y/o fenilsiloxano con grupos alcoxi hidrolizables (~ 1,5 %) resto de agua	hidróxido de magnesio (~ 38-39 %) wollastonita (~ 20-21 %) goma xantano (0,07 %) K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~ 3,5 %) metilsiliconato de potasio (al 40 % de sólidos) (~ 15 %) resto de agua
C	Monofosfato de potasio (MKP) = ~ 63-64 %  (~ 63-64 %) ácido fosfórico (~ 8 %)	hidróxido de magnesio (~ 40 %) wollastonita (~ 21 %) goma xantano (0,07 %) K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~ 3,5 %)

(continuación)

Muestra	Parte A	Parte B
	Porcentaje en peso (%) de Parte A	Porcentaje en peso (%) de Parte B
	goma xantano (0,15 %) SiO <sub>2</sub> cristalino (~ 1,5 %) resto de agua	metilsiliconato de potasio (40 % de sólidos) (~ 5 %) resto de agua
D	Monofosfato de potasio (MKP) = ~ 57 %  (~ 63-64 %) ácido fosfórico (~ 6 %)  goma xantano (0,15 %) SiO <sub>2</sub> cristalino (~ 1 %) siloxano de cadena corta funcionalizado con alquilo oligomérico y/o fenilsiloxano con grupos alcoxi hidrolizables (~ 1,5 %) caolín calcinado (~ 12 %) resto de agua	hidróxido de magnesio (~ 40 %) goma xantano (0,07 %) K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~ 3,5 %) emulsión de siloxano aniónica autorreticulante  (40 % de sólidos) (~ 5 %) resto de agua
F	fosfato monopotásico (MKP) (~ 63-64 %)  ácido fosfórico (~ 8 %) goma xantano (0,15 %) SiO <sub>2</sub> cristalino (~ 1,5 %) resto de agua	hidróxido de magnesio (~ 38-39 %) wollastonita (~ 20-21 %) goma xantano (0,07 %) K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~ 3,5 %) resto de agua ~ 27-28 %

Las muestras anteriores se prepararon con un pequeño exceso molar de Parte B y representan una simple realización ilustrativa. Se usó polisiloxano de elevado peso molecular (MW) con grupos finales de hidroxilo o alcóxido de aproximadamente 0,01 a aproximadamente un 10 por ciento en peso del componente (A o B). Se usó polisiloxano oligomérico con grupos de hidroxilo o alcóxido de aproximadamente 0,1 a aproximadamente un 20 por ciento en peso del componente (A o B). Se usó la sal de organosiliconato de aproximadamente 0,01 a aproximadamente un 20 por ciento en peso del componente (A o B).

*Ensayo de captación de agua/absorción de agua*

Para los ensayos de absorción de agua, se usó como control un cemento ASTM (espesor = 1,03 cm (~0,5 pulgadas)). Se preparó un ejemplo comparativo de un cemento de fosfato sin el agente hidrófobo, que se sometió a ensayo como revestimiento sobre el Control. La muestra comparativa y las muestras experimentales de las composiciones A-D se prepararon con un espesor de 15-20 milésimas (1 milésima = 25,4 micrómetros (1/1000 pulgadas)). Aumento de peso del control y de cada muestra a lo largo del tiempo (un día, 2 días y 8 días) tras la inmersión en agua. El aumento de peso se convirtió a peso por unidad de superficie (kg/m<sup>2</sup>). Los resultados se representan como permeabilidad (kg/m<sup>2</sup>).

Normalmente, un revestimiento que tiene una permeabilidad al agua de aproximadamente 0,3 kg /m<sup>2</sup> o menos durante 24 horas se clasifica como impermeable al agua. Las muestras que absorben agua o aumentan peso en menos de 1 kg/m<sup>2</sup> se clasifican como hidrófobas (solamente permeables al vapor). Esta es otra clasificación que clasifica.

Como se muestra en la Tabla 2, la permeabilidad al agua del cemento de control fue mayor de 5 kg/m<sup>2</sup>. En comparación, las muestras A-D tuvieron una permeabilidad al agua menor de 1,0 kg/m<sup>2</sup>. Las muestras A- C tuvieron una permeabilidad al agua de 0,2 kg/m<sup>2</sup> o menos. Por tanto, las composiciones cerámicas de fosfato actualmente divulgadas proporcionan resistencia al agua y a la permeabilidad y/o una resistencia a la permeabilidad del agua mejoradas.

Tabla 2. Resultados de absorción de agua para realizaciones ilustrativas

Muestra (espesor ~ 1,03 cm (0,5 pulgadas))	Absorción de agua (g/m <sup>2</sup> ) (día 1; día 2; día 8)
Control de cemento · sustrato patrón de cemento ASTM	5,58; 5,62; 5,93
A	0,18; 0,06; 0,09
B	0,11; 0,10; 0,08
C	0,20; 0,09; 0,06
D	0,54; 0,54; 0,91

*Ensayo de resistencia a la polarización*

Los datos de resistencia a la polarización se tomaron sobre muestras de ensayo metálicas revestidas con un revestimiento de fosfato de potasio y magnesio formado mediante la combinación y/o reacción de óxido de magnesio (MgO) (o una salmuera de magnesio de hidróxido de magnesio y sales de magnesio en agua) con cal de monoalquilsilicato y fosfato monopotásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), que mide la corriente de corrosión del panel metálico en una solución de electrolito acuoso de MgCl<sub>2</sub>O al 3 por ciento en peso de aproximadamente 6,5. Los datos experimentales se convirtieron a milésimas por año (mpy), donde mpy es la pérdida de metal (en espesor) debido a la corrosión por año cuando se expone a la condición experimental. En esta prueba, un revestimiento anticorrosión de baja calidad muestra inicialmente un número de resistencia a la polarización muy bajo (según se presenta en mpy) que aumenta significativamente con el tiempo. Las muestras del control proporcionaron aproximadamente 1 mpy (milésima por año) que desaparecieron con el tiempo, lo que puede ser el resultado de la formación de una capa de pasivación más gruesa. Las muestras revestidas con la composición de la presente divulgación proporcionaron valores de mpy iniciales de aproximadamente 0,03 mpy que parecieron disminuir para aproximarse a 0 o incluso valores de corrosión negativos. Sin pretender quedar sujeto por teoría particular alguna, las composiciones actualmente divulgadas parecen evitar que la solución experimental de electrolito atravesara el revestimiento y alcance el metal.

Los resultados del ensayo de numerosas muestras se proporcionan en la Tabla 3. Como puede observarse en la Tabla 3, los presentes revestimientos y monolitos preparados a partir de las anteriores proporcionaron un entorno básico superior a pH 9, y un pH mayor (más básico) que los cementos/productos cerámicos de fosfato convencionales, incluso cementos/productos cerámicos de fosfato convencionales con cargas de silicato, preparados dichos cementos/productos cerámicos de fosfato convencionales con un exceso de precursor de fosfato ácido o con cantidades molares iguales de componentes ácido/base. El entorno se puede realizar en condiciones ambientes de humedad relativa típica o condiciones de humedad. Dichos entornos son eficaces para reducir o eliminar el crecimiento microbiano y eficaces para neutralizar o destruir al menos parcialmente uno o más microbios que se han presentado a la superficie de la presente composición, ya esté tanto en forma de revestimiento como en forma monolítica.

Tabla 3. pH de Muestras y Controles

Muestra	pH	Comentarios
Agua DI	6,62	
CONTROL - Muestra moldeada Grancrete® Relación de peso de la muestra (2:2:2) de (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :MgO:caolín)	6,70	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
CONTROL - Muestra moldeada Grancrete® Relación de peso de la muestra (2:2:2) de (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :MgO: Wollastonita)	6,85	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
CONTROL - Ceramicrete moldeada (MgO/KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Wollastonita) (Relación de peso = 1:3:6)	7,72	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
CONTROL - Ceramicrete moldeada (Basado en cenizas volantes), relación de peso = MgO:KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :Cenizas volantes = 1:3:6	7,9	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
Fosfato cerámico de la presente divulgación con un exceso molar del componente Parte B (Producto moldeado)	9,78	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
Fosfato cerámico de la presente divulgación con un exceso molar del componente Parte B (envejecido alrededor de 2 años) Producto moldeado	9,8	La muestra a granel se sumergió en agua y el pH del agua se midió después de ~ 1 h.
Fosfato cerámico de la presente divulgación con un exceso molar del componente Parte B (envejecido alrededor de 3 años) (revestimiento de pared)	10,42	La muestra se midió inmediatamente

*Ensayo antifúngico/antimicrobiano*

El objetivo del ensayo era evaluar la superficie de una muestra tratada y una muestra no tratada para determinar la eficacia antimicrobiana como se demuestra por el método de ensayo JIS Z 2801:2010. La Muestra B y la Muestra F de la Tabla 1 se estudiaron por separado según JIS Z 2801. Cada muestra se sometió a ensayo por triplicado. Las probetas medían aproximadamente 50 mm x 50 mm.

Procedimiento: Se preparó el inóculo usando *Staphylococcus aureus* ATCC n.º 6538P, y *Escherichia coli* ATCC n.º 8739, que se ajustaron con un espectrofotómetro hasta una concentración de aproximadamente 2,5-10 x 10<sup>8</sup> unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml). Se usó caldo nutritivo preparado como se describe en el método de ensayo para diluir adicionalmente el inóculo hasta 2,5-10 x 10<sup>5</sup> UFC/ml. La muestra no tratada se sometió a ensayo por triplicado a Tiempo = 0 y Tiempo = 24 horas para establecer la viabilidad de los organismos. La

muestra tratada se sometió a ensayo a Tiempo = 24 horas. Cada trozo de muestra se introdujo en un recipiente estéril y después se inoculó con 0,4 ml del inóculo. A continuación, el inóculo se cubrió con un trozo de 40 mm<sup>2</sup> de plástico estéril (recortado de bolsas estériles Whirlpak™) para diseminar uniformemente el inóculo sobre la superficie de la muestra y mantenerla en su sitio.

5 Las muestras se incubaron durante 24 horas a 35 °C y a una humedad relativa de al menos un 90 %. En el momento apropiado, las muestras se introdujeron en una bolsa estéril Whirlpak™ y se añadieron a la bolsa 10,0 ml de caldo de neutralización. Las probetas se masajearon completamente en una bolsa que contenía el caldo de neutralización (SCDLP) para facilitar la liberación del inóculo desde la superficie de la muestra hasta el caldo de neutralización. Se sembraron en placas diluciones del caldo de neutralización que contenía el inóculo. Todas las placas se incubaron a 10 35 °C durante 24-48 horas. Después de la incubación, las colonias de bacterias se contaron y se registraron.

Los Resultados de ensayo se resumen en la Tabla 3A siguiente para *S. Aureus* y en la Tabla 3B para *E. coli*. Un control de plástico MSL no tratado recuperó una cantidad adecuada de organismos a Tiempo = 0 y Tiempo = 24 para 15 confirmar la viabilidad de los organismos. El número de bacterias viables en el inóculo de ensayo fue de 1,3 x 10<sup>5</sup> UFC/ml. Este es el número inicial de bacterias colocadas sobre la superficie de la muestra para su ensayo. El valor de la actividad antimicrobiana se calculó de acuerdo con la fórmula (I) indicada a continuación y registrada como reducción logarítmica.

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (I)$$

Donde, R: actividad antimicrobiana; U<sub>0</sub>: promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la muestra no tratada a Tiempo = 0; U<sub>t</sub>: promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la muestra no tratada a Tiempo = 25 24 h; y A<sub>t</sub>: promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la muestra tratada a Tiempo = 24 h.

Tabla 3A. Ensayo de inhibición de *Staphylococcus aureus* de los revestimientos divulgados en el presente documento

U <sub>0</sub> : Promedio de número de logaritmo de bacterias viables en el control no tratado a Tiempo = 0	3,81
U <sub>t</sub> : Promedio de número de logaritmo de bacterias viables en el control tratado a Tiempo = 24 h	6,14
A <sub>t</sub> : promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la Muestra tratada F a Tiempo = 24 h	3,21

De acuerdo con la norma, se determina que un producto antibacteriano tiene eficacia antibacteriana cuando la 30 actividad antibacteriana (R) es 2,0 o más. La muestra revestida con un revestimiento divulgado en el presente documento tuvo un valor R de 2,93, lo que indica una excelente actividad antibacteriana contra microbios del tipo estafilococo.

Tabla 3B. Ensayo de inhibición de *E. coli* de los revestimientos divulgados en el presente documento

U <sub>0</sub> : Promedio de número de logaritmo de bacterias viables en el control no tratado a Tiempo = 0	3,93
U <sub>t</sub> : Promedio de número de logaritmo de bacterias viables en el control tratado a Tiempo = 24 h	5,23
A <sub>t</sub> : Promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la Muestra B a Tiempo = 24 h	0,14
A <sub>t</sub> : promedio de número de logaritmo de bacterias viables en la Muestra F a Tiempo = 24 h	3,84

35 Con respecto a la Tabla 3B, de acuerdo con la norma, se determina que un producto antibacteriano tiene eficacia antibacteriana cuando la actividad antibacteriana (R) es 2,0 o más. La muestra revestida con la Muestra B (con el componente de Grupo IV-hidrocarburo con enlace covalente) divulgado en el presente documento tuvo un valor R de 5,09 (o una reducción del 99,9996 %), lo que indica una excelente actividad antibacteriana contra *E. coli*, y fue superior a la cerámica de fosfato similar, la Muestra F, que también tuvo una excelente actividad antibacteriana 40 contra *E. coli*, teniendo un valor R de 1,39 (o una reducción del 95 %) sin el componente de Grupo IV-hidrocarburo con enlace covalente.

El objetivo de este experimento era evaluar las propiedades de resistencia a los hongos del presente revestimiento 45 (Muestra F; sometido a ensayo por triplicado) según se demuestra por el ensayo de resistencia fúngica ASTM D 3273.

Procedimiento: La cámara del ensayo ASTM D 3273 contiene suciedad que se ha sembrado con esporas fúngicas de *Aspergillus niger* ATCC n.º 6275, *Penicillium citrinum* ATCC n.º 9849 y *Aureobasidium pullulans* ATCC n.º 9348 y se dejaron crecer. La cámara D 3273 se mantuvo a 32,5 ± 1 °C con una humedad relativa comprendida entre 95 ± 3 %. Las muestras de ensayo se colgaron en la cámara D 3273 con tres piezas de tabique de cartón-yeso genérico sin tratar (controles) para confirmar la validez del inóculo fúngico procedente de la suciedad. Las muestras se 50 examinaron semanalmente para determinar el crecimiento fúngico y la degradación y se puntuaron según la degradación visual del crecimiento fúngico. El equipo de temperatura y humedad relativa se validó internamente con patrones NIST rastreables usando un equipo Vaisala MI70/HMP75B calibrado externamente, n.º de serie 55 G4730008/G4930004; A2LA acreditado por el certificado ISO 17025 n.º 2083.01.

Resultados de ensayo: Después de 4 semanas de incubación en la cámara D 3273, los resultados de las probetas

se pueden encontrar en la Tabla 4 siguiente. Las piezas del control se comportaron según lo esperado, confirmando la validez del ensayo. Las muestras se puntuaron según el grado de degradación de la superficie. La degradación visual se determinó a simple vista, usando ampliación solamente para confirmar zonas sospechosas. La escala de puntuación fue la siguiente:

5 Tabla 4. Inhibición de *Aspergillus niger* ATCC n.º 6275, *Penicillium citrinum* ATCC n.º 9849 y *Aureobasidium pullulans* usando un revestimiento divulgado y descrito en el presente documento.

Clasificación	Definición				
10	Sin degradación				
9	90 % transparente (1 - 10 % degradado)				
8	80 % transparente (11 - 20 % degradado)				
7	70 % transparente (21 - 30 % degradado)				
6	60 % transparente (31 - 40 % degradado)				
5	50 % transparente (41 - 50 % degradado)				
4	40 % transparente (51 - 60 % degradado)				
3	30 % transparente (61 - 70 % degradado)				
2	20 % transparente (71 - 80 % degradado)				
	1 10% transparente (81 - 90% degradado)				
	0 0% transparente (91 - 100 degradado)				
Descripción de la muestra	Semana 1		Semana 2		Semana 3
	Parte delantera		Parte delantera		Parte delantera
MUESTRA	1-1	10	10	10	10
	1-2	10	10	10	10
	1-3	10	10	10	10
Controles y condiciones					
Tablero de cartón-yeso sin tratar		9/9	3/3	1/2	0/2
Tablero de cartón-yeso sin tratar		9/9	3/3	1/3	0/3
Tablero de cartón-yeso sin tratar		8/9	4/4	1/2	1/2
Temperatura °C (32,5 ± 1 °C)		31,7	31,8	31,7	31,9
Humedad relativa (95 ±3 %)		95,2	94,9	95,0	94,8

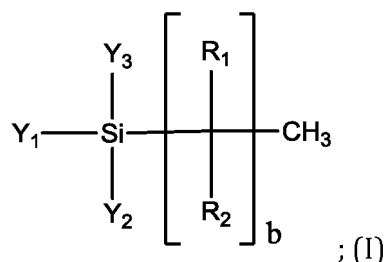
10 Se observó decoloración en las tres réplicas durante la evaluación de 2 semanas. Se observaron zonas de color rojo, pero no eran de crecimiento fúngico sino en su lugar decoloración procedente de una pinza usada para suspender las muestras en la cámara. También se observó sobre las muestras pequeñas zonas moteadas que cuya decoloración también parecía ser óxido.

15 Basado en lo anterior, los revestimientos divulgados en el presente documento son eficaces para inhibir y prevenir *E.coli* y otras bacterias relacionadas con hospitales y es superior a las composiciones de fosfato sin el componente de Grupo IV-hidrocarburo con enlace covalente.

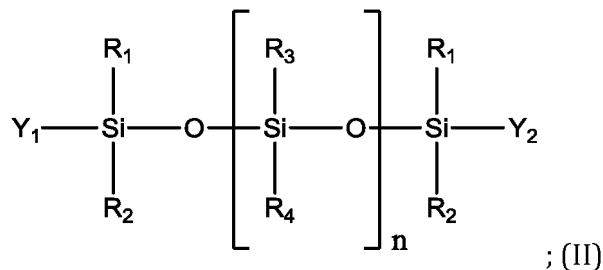


## REIVINDICACIONES

1. Un material cerámico de fosfato metálico hidrófobo derivado de la combinación química de al menos un componente seleccionado entre al menos uno de fosfato monopotásico, monofosfato de calcio y sus hidratos; y al menos un componente básico poco soluble seleccionado entre al menos uno de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio o hidróxido de calcio, **caracterizado por que** al menos un agente hidrófobo se combina químicamente con el material cerámico de fosfato metálico, seleccionado el al menos un componente entre al menos uno de fosfato monopotásico, monofosfato de calcio y sus hidratos; o el al menos un componente básico poco soluble seleccionado entre al menos uno de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de calcio; en donde el agente hidrófobo comprende silicio que tiene al menos un resto hidrocarburo unido covalentemente al mismo, en donde, el al menos un resto hidrocarburo es, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, haloalquilo.
2. Un método para conformar un material cerámico de fosfato metálico hidrófobo, comprendiendo el método combinar:
- (i) al menos un componente de fosfato ácido;
  - (ii) al menos un componente de óxido básico o hidróxido poco soluble, el al menos un componente de óxido básico o hidróxido poco soluble seleccionado entre al menos uno de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio o hidróxido de calcio; y
  - (iii) al menos un agente hidrófobo que comprende silicio que tiene al menos un hidrocarburo unido covalentemente al mismo, en donde el al menos un hidrocarburo es, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico, haloalquilo en donde el al menos un agente hidrófobo se combina químicamente con el componente de fosfato ácido, el componente de óxido básico o hidróxido, o el producto de reacción creado a partir del componente de fosfato ácido y el componente de óxido básico o hidróxido; y
- conformar un material cerámico de fosfato metálico hidrófobo.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el al menos un agente hidrófobo es al menos un siloxano polimérico u oligomérico con grupos silanol y/o alcoxilo reactivos, o en donde el al menos un agente hidrófobo es al menos un organosiliconato, o en donde el al menos un organosiliconato es una sal, o en donde el al menos un organosiliconato es un monoalquilsiliconato, dialquilsiliconato o trialquilsiliconato, o en donde el al menos un organosiliconato es una sal.
4. El método de la reivindicación 3, en donde el al menos un agente hidrófobo es una combinación de al menos dos de un siloxano o silanol polimérico u oligomérico y al menos un organosiliconato.
5. El método de la reivindicación 2, en donde el al menos un componente de fosfato ácido es uno o más de fosfato monopotásico, monofosfato de calcio y sus hidratos.
6. El método de la reivindicación 2, que comprende además combinar uno o más de un silicato mineral inorgánico, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, aluminosilicato, olivino, caolín calcinado, mullita, sílice coloidal, dióxido de silicio o dióxido de silicio amorfo.
7. El método de la reivindicación 2, en donde la combinación se realiza con alta cizalladura.
8. El método de la reivindicación 2, que comprende además de forma secuencial o concurrente, al menos uno de pintar, cepillar, aplicar con llana, pulverizar y vaporizar uno o más del al menos un componente de fosfato ácido, el al menos un componente básico poco soluble, y el al menos un agente hidrófobo.
9. Un material cerámico de fosfato metálico hidrófobo formado a partir del método de la reivindicación 2.
10. Una formulación precursora de material cerámico de fosfato que comprende lo siguiente:
- al menos un componente de fosfato ácido;
  - al menos un óxido de metal básico o hidróxido poco solubles, seleccionados entre al menos uno de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio o hidróxido de calcio, en exceso molar respecto del componente de fosfato ácido; y
  - al menos un agente hidrófobo combinado con uno o ambos del componente de fosfato ácido y el al menos un componente de óxido o hidróxido de metal poco solubles, el agente hidrófobo comprende silicio que tiene un hidrocarburo unido covalentemente al anterior, en donde el agente hidrófobo comprende además uno o más grupos reactivos, en donde el agente hidrófobo tiene la fórmula general (I) o (II) o (III) o (IV):

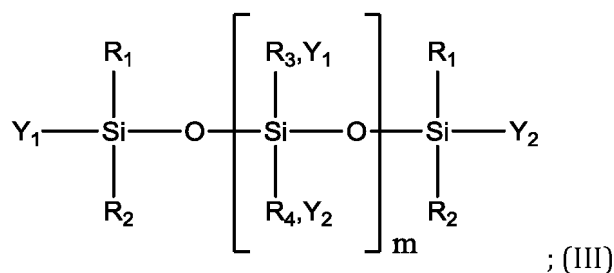


y/o



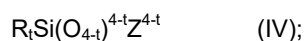
5

y/o



10

y/o



15

donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, fenilo, arilo; donde alquilo incluye alquilo de cadena lineal, ramificada, cíclico o acíclico, o haloalquilo, con la condición de que haya al menos un enlace silicio-carbono;

20

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son, independientemente, hidroxilo, alcoxi C<sub>1-4</sub>, fenóxido o halógeno; o, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> son, independientemente, una sal de metal alcalino, una sal de amonio, una sal de alquilamonio, una sal de fenilamonio o una sal de alquilfenilamonio de Si-OH;

b es 0-21; n es mayor de 1.000 a 1.000.000;

m es 0-1.000;

25

t es 1; y

Z es sodio o potasio.

11. La formulación precursora de material cerámico de fosfato metálico de la reivindicación 10, que comprende además uno o más de un silicato mineral inorgánico, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, aluminosilicato, olivino, caolín calcinado, mullita, sílice coloidal, dióxido de silicio y dióxido de silicio amorfo.

30

12. La formulación precursora de material cerámico de fosfato metálico de la reivindicación 10, que comprende además al menos una sal inorgánica básica soluble de más de un metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de uno de un hidróxido, un fosfato, un silicato o un alquilsiliconato.

35

13. La formulación precursora de material cerámico de fosfato metálico de la reivindicación 10 en donde el al menos un componente de fosfato ácido es un fosfato inorgánico poco soluble de la fórmula química A<sup>m</sup>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>m</sup>.nH<sub>2</sub>O, donde A es el catión metálico, o mezclas de los mismos; donde m = 1-3, y n = 0-6.