

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 843**

21 Número de solicitud: 201100339

51 Int. Cl.:

C01B 33/14 (2006.01)

E04G 23/02 (2006.01)

C04B 41/49 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

21.03.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.10.2012

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

04.10.2013

Fecha de la concesión:

29.11.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

12.12.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de i+d+i C/ Benito Pérez
Galdós, s/n
11002 Cádiz (Cádiz) ES**

72 Inventor/es:

**MOSQUERA DÍAZ, María Jesús y
ILLESCAS SALINAS, Juan Francisco**

54 Título: **PRODUCTO CONSOLIDANTE, HIDROFUGANTE Y REPELENTE DE MANCHAS PARA ROCAS CARBONATADAS Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un producto, específicamente diseñado para rocas calizas y rocas carbonatadas en general, que mejora sus propiedades superficiales, convirtiendo al sustrato pétreo tratado en un material de construcción idóneo para aplicaciones tales como pavimentos, fachadas, revestimientos y otros elementos arquitectónicos. En concreto, se trata de un producto capaz, mediante un único producto y una única aplicación, de: (1) mejorar la resistencia mecánica superficial, (2) hidrofugar y (3) incrementar la resistencia al manchado (4) facilitar la eliminación de las pintadas (propiedades anti-grafiti). El nuevo producto se puede utilizar, con las aplicaciones indicadas en el párrafo anterior, en rocas no carbonatadas y en general, en cualquier material de construcción de naturaleza porosa.

ES 2 388 843 B2

DESCRIPCIÓN

PRODUCTO CONSOLIDANTE, HIDROFUGANTE Y REPELENTE DE MANCHAS PARA ROCAS CARBONATADAS Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN.

5

SECTOR DE LA TÉCNICA.

Las rocas calizas de elevada pureza poseen un color blanco brillante que las convierte en un excepcional material de construcción. Sin embargo, su aplicación en este campo es muy limitada como consecuencia de su escasa resistencia mecánica y fácil manchado.

10

La presente invención se refiere a un producto, específicamente diseñado para rocas calizas y rocas carbonatadas en general, que mejora sus propiedades superficiales, convirtiendo al sustrato pétreo tratado en un material de construcción idóneo para aplicaciones tales como pavimentos, fachadas, revestimientos y otros elementos arquitectónicos. Además, el nuevo producto se puede utilizar, con las mismas aplicaciones, en rocas no carbonatadas y en general, en cualquier material de construcción de naturaleza porosa.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA FECHA DE PRESENTACIÓN.

Para restauración y protección de rocas se utilizan productos comerciales que contienen alcoxilanos, principalmente tetraetoxisilano (TEOS), como principio activo. Estos productos polimerizan in situ en la estructura porosa de la roca alterada, a través de un clásico proceso sol-gel, incrementando significativamente la cohesión del sustrato pétreo alterado (Wheeler G. En Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. The Getty Conservation Institute: Los Ángeles, USA, 2005).

25

El gran inconveniente de estos materiales es su tendencia a formar geles quebradizos que se fracturan durante su secado en la piedra, como consecuencia de las altas presiones capilares generadas (Scherer GW, Wheeler GE. Proc. 4th Int. Symposium on the Conservation of Monuments.

30

Rhodes, Greece, 1997; Mosquera MJ, Pozo, J, Esquivias, L. J. Sol-Gel Sci & Tech. 26, 1227, 2005).

Nuestro grupo de investigación ha diseñado una estrategia para evitar fracturas, basada en la adición de un surfactante que actúa como plantilla de los poros del material, creando un nanomaterial con tamaño de poro uniforme. Esta ruta permite obtener geles monolíticos debido a dos razones:

(1) el surfactante aumenta el radio de poro del gel, reduciendo la presión capilar responsable de la fractura del material.

(2) La reducción de la tensión superficial originada por el surfactante también reduce el valor de la presión capilar.

Este proceso ha sido objeto de una patente (Nº P200501887/2) y de una publicación (Mosquera MJ, de los Santos Valdez-Castro, L, Montes, A, Langmuir, 24, 2772, 2008).

Recientemente, nuestro equipo ha diseñado un nuevo producto en el que se adiciona al precursor polimérico de silicio (TEOS) un polidimetilsiloxano (PDMS) con grupos OH terminales en presencia del surfactante. La co-condensación de TEOS y PDMS produce un gel mesoporoso híbrido orgánico-inorgánico libre de fracturas. El componente orgánico (PDMS) incrementa la flexibilidad del gel, reduciendo el riesgo de fracturas. Además, los grupos metilo del PDMS se integran en el polímero de silicio, dotándolo de propiedades hidrófobas. En una reciente publicación hemos demostrado que el nuevo producto incrementa la resistencia mecánica de las rocas tratadas y crea una cubierta superficial hidrofóbica en dicha roca (Mosquera MJ, de los Santos DM, Rivas, T, Langmuir, 26, 6737, 2010). Este producto ha sido también objeto de una patente de invención (Nº P200702976)

El otro gran inconveniente de los alcoxisilanos como consolidante y/o hidrofugante de rocas es su ineficacia cuando se aplica a rocas calcáreas que no contienen silicio en su composición. De acuerdo con la literatura, el carbonato cálcico ralentiza el proceso sol-gel, de tal forma que se produce la evaporación del sol antes que ocurra el proceso de gelificación en los poros de la roca. Además, la ausencia de grupos Si-OH en la roca impide que se produzcan reacciones de condensación entre el producto aplicado y el sustrato

pétreo alterado (Wheeler G 2005 Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. The Getty Conservation Institute: Los Angeles, USA) y (Ferreira A P, Delgado J J. Cultural Heritage, 9, 38, 2008). Como solución a este problema, se ha optado por la aplicación de agentes de acoplamiento, capaces de enlazar el gel con los grupos Si-OH de la roca (Danehey C, Wheeler G, Su S H 1992. Proc. 17th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, Portugal). Otra posible solución ha consistido en realizar una hidroxilación previa de la superficie pétreo, mediante aplicación de ácido tartárico, para generar grupos OH que puedan reaccionar con los productos (Weiss, N, Slavid, I, Wheeler G 10 2000. Proc. 9th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, Italy; USA Patent 6296205).

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION.

La presente invención se refiere a un producto, específicamente diseñado para rocas calizas y rocas carbonatadas en general, que mejora sus propiedades superficiales, convirtiendo al sustrato pétreo tratado en un material de construcción idóneo para aplicaciones tales como pavimentos, fachadas, revestimientos y otros elementos arquitectónicos. En concreto, se trata de un producto capaz, mediante un único producto y una única aplicación, de: (1) 15 mejorar las propiedades mecánicas, (2) hidrofugar, (3) incrementar la resistencia al manchado de las rocas carbonatadas. (4) facilitar la limpieza de pintadas (propiedades anti-grafiti).

El producto aplicado sobre el sustrato pétreo calcáreo es capaz de polimerizar espontáneamente en sus poros, formando un gel híbrido orgánico-inorgánico de naturaleza mesoporosa y diámetro de poro uniforme. 25

El sol o solución coloidal de partida contiene, como principio activo, un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales (su contenido debe ser superior al 30% del volumen total de la solución), un oligómero de silicio, un catalizador neutro y un tensioactivo no iónico.

La novedad que presenta esta síntesis respecto a la patente anteriormente presentada por nuestro grupo se basa en la aceleración del proceso de gelificación del compuesto debido al aumento en la proporción de PDMS, 30

combinado con la adición de un precursor del polímero de silicio hidrolizado y prepolimerizado y de un catalizador neutro. La combinación de estos tres factores permite que la formación del gel en el sustrato pétreo calcáreo se acelere y ocurra antes que se produzca la evaporación del sol, que es consecuencia de la ralentización del proceso sol-gel debido a la presencia de minerales carbonatados en la roca.

Por otra parte, la co-condensación de PDMS y los oligómeros de silicio mejoran la resistencia al manchado de la roca debido a un efecto combinado:

1. Reducción de energía superficial por la presencia del componente orgánico
2. Incremento de la rugosidad superficial debido a la auto-condensación de las cadenas de polidimetilsiloxano que forman agregados particulares. El gel resultante está constituido por una topografía a dos escalas, constituida por la matriz de silicio y los agregados de PDMS. Como se discute en la literatura (Gao L, MCarthy, Langmuir, 22, 5998, 2006), la combinación de dos escalas de rugosidades produce un incremento de los ángulos de contacto y reduce la histéresis entre ángulo de avance y retroceso. Esta reducción de histéresis genera una disminución en la fuerza de deslizamiento de la gota, originando propiedades repelentes en el material.

La gran diferencia de este producto respecto a los hidrofugantes comerciales que contienen polisiloxanos como principio activo se centra en que estos productos comerciales son polímeros, que se tienen que aplicar disueltos en un disolvente orgánico, por lo que su penetración en el sustrato es escasa y tan sólo forma una película hidrofugante sobre la superficie pétreo, incapaz de incrementar la resistencia mecánica de la roca tratada. Además, las propiedades hidrofugantes y repelentes de los materiales objeto de esta invención mejoran, de forma significativa, las obtenidas con el hidrofugante comercial evaluado.

Por otra parte, mencionar que el producto de esta patente, también contiene un tensioactivo que actúa como plantilla de los poros del gel, originando un

material mesoporoso y con poros uniformes, que no se fractura durante su etapa de secado.

Finalmente, es importante resaltar que el material objeto de esta patente no contiene ningún disolventes orgánico volátil (VOC). Por tanto, se evita la contaminación ambiental que produce la evaporación de estos compuestos durante la fase de aplicación en el edificio pétreo.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

10 **FIGURA 1.-** Distribución de diámetro de poros, según modelo BJH, para los geles híbrido orgánico-inorgánico preparados en nuestro laboratorio.

FIGURA 2.- FTIR espectros de los geles objeto de estudio. La figura de la derecha corresponde a la ampliación del rango de espectro indicado.

15 **FIGURA 3.-** Imagen superior: valores de ángulos de contacto estático y ángulos de contacto dinámicos de avance y retroceso para los materiales objeto de estudio depositados sobre placas de vidrio. Imagen inferior: Fotografía de microgotas correspondientes a los ángulos dinámicos de avance y retroceso obtenidos.

20 **FIGURA 4.-** Imágenes de Microscopía Óptica de las películas objeto de estudio.

FIGURA 5.- Imágenes de Microscopía de Fuerza atómica de las películas objeto de estudio.

25 **FIGURA 6.-** Distribución de diámetro de poros de la roca sin tratar y tratada con los productos objeto de estudio.

FIGURA 7.- Valores medios de resistencia a la perforación en función de la profundidad de penetración de la roca sin tratar y después de la aplicación de los productos seleccionados.

30 **FIGURA 8.-** Valores medios de ángulos de contacto estático y ángulos de contacto dinámicos de avance y retroceso para superficies pétreas tratadas con los materiales objeto de estudio.

FIGURA 9.- Imágenes, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las superficies de roca caliza sin tratar y después del tratamiento con los productos evaluados.

FIGURA 10.- Fotografías de manchas en la superficie de roca sin tratar: (A) sin limpiar y limpieza realizada (B) 5 minutos después del manchado, (C) 60 minutos después del manchado, (D) 24 h después del manchado.

5

Roca tratada con UCA56P: (A) sin limpiar y limpieza realizada (B) 5 minutos después del manchado, (C) 60 minutos después del manchado, (D) 24 h después del manchado.

10

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.

El proceso de síntesis del producto, objeto de la presente invención, incluye las siguientes etapas: En primer lugar, el oligómero de silicio, el catalizador neutro, el surfactante y el organosiloxano añadido gota a gota, se mezclan bajo agitación. A continuación, se procede a la homogeneización de la solución coloidal mediante ultrasonidos, sin requerir en ningún momento la adición de disolventes a la solución de partida. El oligómero de silicio puede ser un consolidante comercial, como Silres BSOH100 -que contiene oligómeros de tetraetoxisilano y el catalizador neutro dilaurato de dibutylestano-, y el tensioactivo utilizado en la síntesis puede ser una amina primaria, como n-octilamina. En el caso del organosiloxano, se puede utilizar un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales. La concentración del catalizador neutro en la solución coloidal debe ser inferior al 10% de su volumen total para evitar la gelificación espontánea del producto, ya que éste debe penetrar en los poros de la roca antes de ocurrir su gelificación. Si el oligómero de silicio es Silres BSOH100 y el organosiloxano es polidimetilsiloxano con un grado de polimerización de 12, la proporción de PDMS en la mezcla debe ser igual o superior al 30% Vol. Proporciones inferiores forman geles fracturados y además la hidrofugacidad que proporciona a la roca es escasa.

15

20

25

30

La siguiente etapa del proceso, es la impregnación del material a tratar con la solución coloidal preparada. El producto puede penetrar en el sustrato por

impregnación de la superficie mediante pulverización o bien, por aplicación mediante un cepillo o brocha. En el caso de objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el sol, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del producto y la cara inferior del objeto. Tras la
5 impregnación, se produce la polimerización por co-condensación del oligómero de silicio y el organosiloxano. De esta forma, se origina un polímero híbrido orgánico-inorgánico, constituido por una red de sílice, en la que se intercala el PDMS.

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle, el producto objeto de
10 patente y sus ventajas frente a los productos comerciales, se describen resultados obtenidos en un nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el ejemplo 1 se describe el procedimiento de síntesis y se realiza la caracterización de materiales que contienen diferente proporción de PDMS, entre 14 y 56% Vol. En el ejemplo 2, los mismos materiales son depositados,
15 como películas, sobre placas de vidrio, evaluándose sus propiedades hidrofugantes, morfología y rugosidad. En el ejemplo 3, los citados materiales son aplicados sobre una roca caliza, realizándose una evaluación de su eficacia como consolidante, hidrofugante y repelente al manchado. Finalmente, en el ejemplo 4 se aplica uno de los productos a una roca no carbonatada, en
20 concreto un granito, con objeto de comprobar la eficacia del producto sobre otro tipo de rocas.

EJEMPLO 1

Se mezcló un producto consolidante comercial, denominado Silres BSOH100,
25 fabricado por Wacker y constituido por oligómeros del tetraetoxisilano y un catalizador neutro dilaurato de dibutilestaño, con polidimetilsiloxano (PDMS). Se utilizó PDMS, con un grado de polimerización de 12 y un porcentaje de grupos OH que oscila entre 4 y 6%p/p del total de mezcla, en cuatro proporciones de 14, 28, 42 y 56% del volumen total de la solución. Además, se
30 añadió el surfactante n-octilamina en concentración inferior a su concentración micelar crítica (0.14% del volumen total del sol). Los tres componentes se mezclaron mediante agitación magnética, añadiéndose el PDMS gota a gota.

Finalmente, se consiguió homogeneizar el producto mediante aplicación de ultrasonidos (potencia de 24 W) durante diez minutos.

Con objeto de comprobar si la viscosidad de la solución era adecuada para su aplicación sobre rocas, se realizó su medida utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+ con adaptador UL/Y). La temperatura del experimento fue 25°C. Además, se midió la viscosidad del producto comercial Silres BSOH100 y de un hidrofugante comercial Silres BS290, ambos fabricados por Wacker. En la Tabla 1 se presentan los valores de viscosidad de las soluciones sintetizados en nuestro laboratorio y de dos los productos comerciales objeto de estudio.

Tabla 1.

Material	Viscosidad (mPa·s)	Tiempo gel (horas)	Estado Xerogeles	Reducción Volumen (%)	Módulo Elastico (MPa)
OH100	2.49	168	Fracturado	---	---
BS290	2.01	---	Evaporado	---	---
UCA14P	2.99	72	Fracturado	---	---
UCA28P	3.58	48	Monolítico	41.5	550.8
UCA42P	4.87	48	Monolítico	44.2	189.3
UCA56P	6.52	24	Monolítico	44.4	172.1

Como se esperaba, la viscosidad de las soluciones coloidales experimentó un incremento gradual al aumentar el contenido en PDMS de la mezcla. No obstante el aumento en viscosidad no alcanzó valores suficientemente altos para crear problemas de penetración en cualquier sustrato pétreo objeto de tratamiento.

A continuación, las soluciones coloidales fueron expuestas a las condiciones de laboratorio (20°C y 60% de humedad). Con el fin de simular el proceso que ocurre en los poros de la roca consolidada, la velocidad de evaporación fue limitada por unos orificios. La gelificación, mediante polimerización por co-condensación del oligómero de TEOS y del polidimetilsiloxano, ocurrió espontáneamente en todos los casos. El tiempo de gelificación se redujo gradualmente al incrementarse el contenido en PDMS en la solución coloidal

debido a la presencia de mayor proporción de grupos OH en el PDMS que aceleran el proceso de co-condensación. (ver Tabla 1).

El producto comercial OH100 resultó un gel completamente fracturado, mientras las formulaciones preparadas en nuestro laboratorio originaron geles
5 monolíticos, con la excepción del producto con menor proporción de PDMS (UCA14P) que resultó ligeramente fracturado. Estos resultados ponen de manifiesto que el contenido en PDMS juega un papel clave en la formación de un material libre de fracturas.

En el caso del hidrofugante S290, aplicado disuelto en etanol según
10 recomendaciones del fabricante, prácticamente todo su volumen se evaporó, obteniéndose sólo una fina película. Como es obvio, esa película superficial es incapaz de rellenar la estructura porosa de la roca y en consecuencia, es incapaz de incrementar su resistencia mecánica. Por tanto, es imprescindible la adicción del precursor polimérico del silicio para conseguir un producto capaz
15 de rellenar la estructura porosa del sustrato pétreo, generando el efecto consolidante.

Por otra parte, la homogeneidad de los geles obtenidos demuestra que el proceso de co-condensación es correcto y que el PDMS se ha integrado perfectamente en la estructura del gel de silicio.

20 Como discutieron en un trabajo previo Mackenzie y col. (Mackenzie J D, Chung Y J, Hu, Y (1992 J. Non-Cryst. Solids 147&148, 271), la contracción de volumen del gel durante la fase de secado se incrementó con el contenido en PDMS debido a la alta flexibilidad de las cadenas de PDMS. Con objeto de confirmar esta hipótesis, se midió el módulo elástico de los geles monolíticos
25 mediante un equipo Shimadzu Autograph AG-I de 5 KN de carga máxima. La velocidad de aplicación de la carga a compresión fue de 0.5 mm/min. Los resultados obtenidos corroboran la hipótesis previamente establecida. El valor del módulo elástico (ver Tabla 1) desciende significativamente cuando la proporción de PDMS aumenta desde 28% hasta 42% del volumen total. En las
30 formulaciones que contienen 42 o 56% de PDMS, dicho módulo no se modifica, implicando que la elasticidad del material no sufre modificaciones cuando el contenido en PDMS supera un valor de 42%.

Las propiedades texturales de los geles, se evaluaron mediante fisisorción de nitrógeno, utilizando un aparato Sorptomatic 1990 de Fisons Instrument. El producto comercial OH100 no fue evaluado debido a su reducido volumen poroso que no fue detectado por el equipo. Para todos los materiales UCA, se obtuvieron isothermas tipo IV correspondientes a sólidos mesoporosos, según IUPAC. La Figura 1 muestra las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante el método BJH. Todos los materiales sintetizados en nuestro laboratorio mostraron una distribución de diámetro de poros estrecha que indica, claramente la formación de una red de poros de tamaño uniforme. Además, todos los materiales muestran un diámetro de poro similar. Estas dos características demuestran el papel desempeñado por la n-octilamina como plantilla de los poros del material.

Para identificar los enlaces presentes en los geles sintetizados, se realizó un ensayo de Espectroscopía de Infrarojo por transformadas de Fourier (FTIR), mediante un equipo Vertex 70 de Bruker. En la Figura 2 se muestran los espectros correspondientes a los geles preparados en nuestro laboratorio y los dos productos comerciales evaluados. Todos los espectros presentan las bandas típicas de estos xerogeles. En concreto, se identifican los enlaces Si-O-Si, localizados a 400, 8000 y 1080 cm^{-1} . Además, se observan una banda ancha (3400 cm^{-1}) que corresponde a la interacción, por puentes de hidrógeno, entre grupos silanoles y agua molecular. Por último existe un pico, localizado a 1630 cm^{-1} , típicamente asignado a grupos OH del agua.

En los espectros del producto comercial BS290 y en todos los materiales híbridos orgánico-inorgánico preparados en nuestro laboratorio aparece una banda a 2963 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace C-H. Además, existe un pico a 1267 cm^{-1} que se atribuye al enlace Si-(CH₃)₂. En los productos UCA sintetizados en nuestro laboratorio se aprecia una banda, localizada a 860 cm^{-1} , asignada a la copolimerización de grupos Si-OH de TEOS hidrolizado con Si-OH grupos de PDMS. Este último pico confirma la efectividad del proceso de co-polimerización entre TEOS y PDMS.

Finalmente, mencionar que el pico observado a 960 cm^{-1} y atribuido al enlace Si-OH se aprecia claramente en los productos comerciales. Sin embargo, este

pico es muy débil en el producto UCA14P (menor proporción de PDMS) y desaparece en el resto de productos de la serie. La ausencia de silanoles terminales en los xerogeles obtenidos pone de manifiesto su sustitución por grupos metilo del polidimetilsiloxano que reducen la energía superficial y por tanto, incrementan el efecto hidrofugante de los materiales.

EJEMPLO 2

Los productos sintetizados y caracterizados en el ejemplo 1 se depositaron, como películas, sobre placas de vidrio con objeto de evaluar su hidrofobicidad. Se aplicaron sobre vidrio para evitar las alteraciones que podría causar una superficie pétreo sobre las propiedades superficiales de los materiales estudiados, motivados por la rugosidad de la roca y/o absorción de agua en los poros de la piedra. La conducta hidrofóbica de estos materiales se evaluó mediante medida de ángulos de contacto de microgotas, utilizando un equipo de videomedición modelo OCA 15plus, suministrado por Datsphysis Instruments. Mediante este método se obtuvieron ángulo estático y ángulos dinámicos de avance y retroceso. En la Figura 3 se representan los valores de ángulos de contacto obtenidos para las películas objeto de estudio. Además, se incluyen fotografías de las microgotas, correspondientes a los ángulos dinámicos de avance y retroceso obtenidos. Los valores de los ángulos obtenidos son incluidos en la Tabla 2. Como se esperaba, todas las películas UCA presentaron altos valores de sus ángulos de contacto debido a la presencia de cadenas de PDMS integradas en la red de silicio. La reducida energía superficial del PDMS es responsable de la conducta hidrófoba de los materiales objeto de estudio. El producto comercial S290 mostró ángulos similares a UCA14P mientras materiales con mayor proporción de PDMS mostraron ángulos más elevados. En el caso del producto comercial OH100 sin PDMS mencionar que formó una película completamente fracturada con ángulos de contacto significativamente inferiores a los de las formulaciones que contienen PDMS.

Desde un punto de vista comparativo, el aumento en el contenido en PDMS produce un ligero y progresivo aumento en los valores de los ángulos de

contacto, como consecuencia de la reducción de la energía superficial del material. Wu y col. Obtuvieron un comportamiento similar en materiales híbridos conteniendo PDMS (Wu YL, Chen Z, Zeng XT, Applied Surf. Sci. 254, 6952, 2008).

- 5 Considerando que el valor de histéresis entre ángulo de ascenso y retroceso es el parámetro que determina la capacidad repelente y en consecuencia, la resistencia al manchado de un material, se determinaron los ángulos de contacto dinámicos de las películas objeto de estudio (Oner D, McCarthy JT, Langmuir 22, 2966, 2000). Respecto a la histéresis (Tabla 2), mencionar que se
- 10 reduce progresivamente al incrementar el contenido en PDMS. A partir de los datos de ángulos dinámicos, se calculó la fuerza requerida para mover una gota sobre la superficie de la película, utilizando la siguiente ecuación: $F = \gamma_{LV}(\cos \theta_R - \cos \theta_A)$ donde γ_{LV} es la tensión superficial del agua en aire (72 dyn/cm). Los valores de fuerza se redujeron progresivamente al incrementar el
- 15 contenido en PDMS. Cuanto menor es el valor de fuerza de deslizamiento de la gota en la superficie, más fácil es eliminar una mancha líquida de dicha superficie. Por tanto, estos resultados sugieren que el aumento de PDMS debe producir un incremento progresivo de la resistencia al manchado de los materiales sintetizados. Como se aprecia en la Tabla 2, los tres productos con
- 20 mayor contenido en PDMS muestran fuerzas de deslizamiento inferiores al producto comercial evaluado.

Tabla 2

Película	A. Estático (°)	A. Avance (°)	A. Retroceso (°)	Histéresis (°)	Fuerza (dyn/cm)
OH 100	60.69 ± 2.28	66.04 ± 2.81	47.84 ± 5.58	18.20 ± 5.05	18.94 ± 4.84
BS290	94.98 ± 0.74	101.33 ± 0.47	87.10 ± 0.54	14.23 ± 0.50	17.79 ± 0.62
UCA14P	89.61 ± 6.16	103.03 ± 0.38	83.95 ± 1.70	19.08 ± 1.61	23.81 ± 2.01
UCA28P	96.19 ± 0.33	104.82 ± 0.81	91.63 ± 0.68	13.19 ± 0.94	16.37 ± 1.16
UCA42P	99.64 ± 1.03	106.61 ± 1.53	93.31 ± 1.02	13.30 ± 1.30	16.42 ± 1.56
UCA56P	99.32 ± 0.27	104.08 ± 0.30	96.14 ± 1.35	7.94 ± 1.40	9.82 ± 1.74

- 25 Considerando que la conducta hidrófoba y repelente de un material es consecuencia de dos efectos combinados: presencia de un componente

orgánico con reducida energía superficial (efecto químico) y de la rugosidad superficial, se analizó la morfología de las películas mediante un microscopio óptico modelo Nikon Alphapoth-2 de luz reflejada con aumento 20X. Además, se utilizó un Microscopio de Fuerza atómica (AFM, Nanotec Electrónica S.L.),
5 operando en modo contacto, para determinar la rugosidad superficial. Con objeto de establecer comparaciones, el área de evaluación fue 5X5 μm en todas las superficies analizadas. Esta técnica permitió determinar un valor de rugosidad media superficial (R_A) para las películas estudiadas.

La Figura 4 muestra las imágenes, visualizadas al Microscopio Óptico, de las
10 películas depositadas sobre placas de vidrio. De forma similar a los geles previamente caracterizados, las películas de OH100 y UCA14P resultaron fracturadas, mientras el resto de materiales no presentaron ninguna fractura. Como se observa en las imágenes, se produce una modificación de la morfología de las películas según se incrementa el contenido en PDMS. La
15 película con menor proporción de PDMS muestra una superficie con reducida rugosidad que se incrementa, de forma progresiva, al aumentar la proporción de PDMS en la película. Como discutimos en un trabajo previo (Mosquera, MJ, de los Santos DM, Rivas T Langmuir 26, 6737, 2010), la adición de PDMS a TEOS produce tres procesos de condensación diferentes: (1) co-condensación
20 de ambos componentes, (2) autocondensación de las cadenas de PDMS, (3) hidrólisis de TEOS y posterior condensación de los silanoles formados. Según se incrementa el contenido en PDMS en la solución, aumenta la proporción de agregados, generados por auto-condensación de las cadenas del organoxisilano, en el gel resultante, como se aprecia en las imágenes de
25 Microscopía (ver Figura 4).

Las imágenes obtenidas mediante AFM y sus correspondientes valores de rugosidad superficial confirman esta tendencia (ver Figura 5). Un aumento en el contenido de PDMS produce un aumento en el número y tamaño de los agregados orgánicos que origina un incremento significativo en la rugosidad del
30 material, estableciéndose rugosidad a dos escalas diferentes: (1) en la matriz del gel, (2) en los agregados orgánicos incluidos en dicha matriz. Por tanto, el incremento en los valores de ángulos de contacto y la reducción significativa de

histéresis que se produce al incrementar el contenido en PDMS es consecuencia de la combinación de un efecto químico (aumento del componente orgánico) y de la aparición de una rugosidad a dos escalas.

5 EJEMPLO 3

El producto objeto de la presente invención fue aplicado sobre una roca caliza de naturaleza fosilífera, compuesta por una matriz micrítica que contiene granos de carbonato cálcico, fragmentos de esqueletos de moluscos, equinodermos y foraminíferas. La composición mineralógica de la roca, obtenida mediante análisis semicuantitativo por difracción de rayos X, es carbonato cálcico (98.5%) y cuarzo- α (1.5%). Otra serie de probetas de la misma roca fue impregnada con los dos productos comerciales utilizados en los ejemplos anteriores: consolidante Silres BSOH100 y el hidrofugante Silres BS290. Los productos fueron aplicados por espray sobre losetas de dimensiones 22X22X2 cm durante un periodo de 1 minuto.

La Tabla 3 muestra los valores de absorción y materia seca de los diferentes productos aplicados. El valor de materia seca para el producto comercial hidrofugante fue significativamente más bajo que el resto de productos evaluados porque, solamente, es capaz de formar una película sobre la superficie de la piedra mientras que el resto de materiales penetran en la estructura porosa de la roca y rellenan los poros del material pétreo. Los materiales UCA mostraron mayor contenido en materia seca que el consolidante comercial OH100, correspondiendo los valores más altos a los productos con contenido intermedio en PDMS (UCA28P y UCA42P). La ligera reducción en materia seca observada en el producto con mayor proporción en PDMS (UCA56P) podría asociarse a la mayor viscosidad de la solución coloidal, que podría originar que la profundidad de penetración de este producto en la roca sea ligeramente inferior.

Para caracterizar la efectividad de los productos sobre la roca objeto de estudio, se realizó, en primer lugar, la caracterización textural de muestras de piedra, antes y después de la aplicación de los productos, mediante Porosimetría de intrusión de mercurio (modelos Pascal 140 y 440 de Fisons

Instrument). No se efectuó ensayo de porosimetría en la roca tratada con el hidrofugante comercial porque este producto, como demostrado previamente, forma una película superficial y por tanto, no modifica la estructura porosa de la roca tratada. La evaluación porosimétrica se realizó en muestras de aproximadamente 1 cm³ que corresponden a zonas próximas a la superficie de aplicación de los productos. La roca sin tratar presenta una distribución de poros muy homogénea con un diámetro medio de poro en torno a 1 μm. Los productos UCA mostraron una reducción significativamente mayor de la porosidad total (Tabla 3) que el consolidante comercial OH100, el cual prácticamente no redujo la porosidad de la roca. Desde un punto de vista comparativo entre los productos UCA, es posible establecer que la porosidad total se redujo gradualmente con el aumento en contenido de PDMS. La reducción mayor corresponde a la formulación que contiene mayor proporción de PDMS (UCA56P). Nosotros discutimos esta tendencia en los siguientes términos: el aumento de PDMS en la solución de partida acelera la gelificación, incrementando el contenido en residuo del producto en zonas próximas a la superficie de la roca, que son, precisamente, las evaluadas en este ensayo.

Tabla 3

Muestra	Absorción (% p/p)	Materia Seca (% p/p)	Porosidad (%)	Ángulo Estático (°)
No tratada	-----	-----	18.42 ± 1.38	57.42 ± 10.16
OH100	0.92 ± 0.08	0.37 ± 0.14	17.57 ± 1.51	95.65 ± 6.25
BS290	0.60 ± 0.05	0.05 ± 0.01	-----	115.98 ± 8.95
UCA14P	1.16 ± 0.06	0.61 ± 0.03	16.61 ± 3.01	137.31 ± 3.48
UCA28P	1.58 ± 0.20	0.89 ± 0.12	13.89 ± 0.28	129.65 ± 6.63
UCA42P	1.46 ± 0.25	0.83 ± 0.16	13.59 ± 0.52	130.01 ± 6.15
UCA56P	1.15 ± 0.04	0.76 ± 0.03	11.45 ± 1.15	139.55 ± 5.45

Los datos corresponden a valores medios y sus correspondientes desviaciones estándares.

En cuanto a la distribución de poros (Figura 6), se aprecia una reducción en el volumen poroso de la roca (diámetro 1 μm) que aumenta al incrementarse el contenido en PDMS del producto. En las rocas tratadas con UCA42P y

UCA56P aparecen poros de menor tamaño que ponen de manifiesto la reducción de tamaño de poro que experimenta la roca después de los tratamientos mencionados.

La eficacia consolidante de los productos sobre el sustrato pétreo tratado se evaluó utilizando un microtaladro, capaz de determinar la resistencia de la roca en función de la profundidad de perforación, denominado "drilling resistance measurement system (DRMS)", suministrado por Synth Technology. En este estudio, se emplearon brocas de 4.8 mm de diámetro con una velocidad de rotación de 200 rpm y velocidad de penetración de 10 mm/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. El consolidante comercial OH100 no produce, prácticamente, incremento en la resistencia mecánica de la roca, confirmando la ineficacia de los compuestos comerciales que poseen alcoxisilanos, como consolidantes de rocas carbonatadas (Ferreira AP, Delgado J, J. Cultural Heritage, 9, 38, 2008). Desde un punto de vista comparativo, las formulaciones UCA muestran una relación directa entre resistencia a la perforación y materia seca. En concreto, los productos con mayor contenido en materia seca (UCA28, UCA42P y UCA56P) poseen los valores más altos de resistencia mecánica. Respecto a la roca tratada con UCA56P, mencionar que presenta un incremento significativo en su resistencia mecánica en las zonas más superficiales de perforación. La razón, como se explicó en el estudio porosimétrico, es la aceleración del proceso de gelificación que origina residuos mayores en las zonas más próximas a la superficie de la roca. En concreto, este producto logra cuadruplicar, para profundidades hasta 6 mm, la resistencia mecánica de la roca sin consolidar.

La eficacia de los productos como hidrofugantes de la roca objeto de estudio se evaluó mediante medida de ángulos de contacto estáticos y ángulos dinámicos de avance y retroceso de microgotas de agua, depositadas sobre las superficies pétreas tratadas. Para ello, se utilizó el equipo de videomedición descrito en el ejemplo 2 de esta memoria. Los valores medios de ángulos de contacto estático obtenidos para las superficies pétreas tratadas con los productos evaluados se incluyen en la Tabla 3. La Figura 8 muestra los valores medios de ángulos de contacto estáticos y dinámicos obtenidos. La roca sin

tratar es un material hidrofílico mientras la roca tratada muestra, en todos los casos, ángulos estáticos superiores a 90° . Respecto a los resultados obtenidos, mencionar que son significativamente superiores, en torno a 30° , a los ángulos obtenidos para las películas de estos mismos productos depositadas sobre vidrio. Estas diferencias son atribuidas a la distinta naturaleza de ambos sustratos. Como es obvio, la superficie pétreo presenta una rugosidad significativamente más alta que el vidrio, que debe incrementar el valor del ángulo de contacto obtenido.

Desde un punto de vista comparativo, mencionar que los dos productos comerciales evaluados presentan valores de ángulos similares entre sí e inferiores a los obtenidos para los productos UCA. Los ángulos obtenidos para la superficie pétreo tratada con el producto consolidante OH100 son más altos de lo esperado para un producto que no contiene grupos orgánicos. Estos valores podrían deberse a la presencia de grupos etoxi del TEOS todavía sin hidrolizar en el producto, como consecuencia de la ralentización que provoca el carbonato cálcico en dicho proceso.

En lo que se refiere a los productos UCA, mencionar que los valores de los ángulos fueron similares entre sí, incrementándose ligeramente para la superficie tratada con el material con mayor contenido en PDMS (UCA56P). Como se aprecia en la Figura 8, los valores de desviación estándar fueron muy elevados debido a la heterogeneidad de las superficies pétreas evaluadas.

El incremento en rugosidad observado en las películas depositadas sobre vidrio, se confirmó en las superficies de rocas tratadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 9). La roca sin tratar muestra una superficie plana con escasa rugosidad. La superficie tratada con el producto comercial OH100 también muestra una rugosidad reducida típica de un gel de sílice denso y microporoso. Según se incrementa el contenido en PDMS en los productos UCA se produce un aumento progresivo de la rugosidad superficial de la roca tratada. Como discutido previamente, el incremento progresivo en PDMS en la solución coloidal origina un aumento gradual de la proporción y tamaño de agregados, generados por auto-condensación del organosilano, en el gel resultante.

Teniendo en cuenta que un ángulo dinámico de retroceso inferior a 90° debe impedir la penetración de agua líquida en la roca, se realizó un ensayo de absorción de agua por capilaridad (WAC) en las rocas tratadas con objeto de corroborar la eficacia hidrofugante de los tratamientos. Los coeficientes de absorción por capilaridad (Tabla 4) confirmaron la efectividad como hidrofugantes de los productos UCA (valores prácticamente iguales a cero) y del producto comercial S290 (coeficiente ligeramente superior). El valor del coeficiente de absorción para la roca tratada con el consolidante comercial OH100 fue superior al correspondiente al otro producto comercial.

Tabla 4

Roca tratada con	WAC ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	Permeabilidad $\cdot 10^{-6}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	ΔE^*
Sin tratar	3.92 ± 0.81	1.89 ± 0.07	
OH100	1.60 ± 0.10	1.74 ± 0.01	1.70 ± 0.27
BS290	0.89 ± 0.07	0.90 ± 0.02	3.66 ± 0.58
UCA14P	0.04 ± 0.02	0.99 ± 0.02	1.04 ± 0.31
UCA28P	0.06 ± 0.01	0.84 ± 0.09	2.28 ± 0.79
UCA42P	0.08 ± 0.02	0.73 ± 0.07	2.98 ± 0.91
UCA56P	0.07 ± 0.01	0.51 ± 0.04	3.17 ± 0.31

Datos corresponden a valores medios y sus correspondientes desviaciones estándares. WAC es el coeficiente de absorción capilar de agua.

Además, se evaluaron los posibles efectos negativos inducidos por los tratamientos. En concreto, se determinaron los cambios de permeabilidad al vapor de la roca, que fue reduciéndose gradualmente (desde 48% a 73%) cuando el contenido en PDMS del producto se incrementa. El hidrofugante comercial mostró una reducción intermedia (56%) mientras el consolidante OH100 mantuvo el coeficiente de permeabilidad más alto de todos los tratamientos evaluados. Los productos con mayor contenido en PDMS muestran reducciones significativas en la permeabilidad al vapor. No obstante, los valores finales de permeabilidad son superiores a los de otras rocas

carbonatadas con menor porosidad, como el mármol y por tanto, aceptables para su aplicación como material de construcción.

Por otra parte, se determinaron cambios de color inducidos en la roca por los tratamientos, utilizando un espectrofotómetro de reflexión para sólidos de Hunterlab con las siguientes condiciones: iluminante C, observador 10° y estándar CIEL*a*b*. La variación de color fue cuantificada mediante el parámetro diferencia de color total (ΔE^*) (Berns R.S., 2000 Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. Wiley and Sons, Wiley-Interscience Eds. New York, USA). Como se aprecia en la Tabla 4, todos los valores de ΔE^* obtenidos para las formulaciones UCA y el consolidante OH100 son iguales o inferiores a 3, y por tanto no perceptibles al ojo humano. Sólo el hidrofugante comercial BS290 induce un ligero cambio de color perceptible en la roca.

Finalmente, se realizó un ensayo de manchado en rocas tratadas y sin tratar con objeto de comprobar la eficacia anti-manchas y anti-grafiti de los productos evaluados. Para ello, losetas de roca tratada y sin tratar se mancharon con los siguientes líquidos: refresco de cola, vinagre, vino tinto, aceite de oliva y café. En todos los casos, el manchado se realiza dejando caer una gota (5 ml) del agente correspondiente, mediante una pipeta pasteur, sobre la superficie pétreas. Con objeto de comprobar la eficacia anti-grafiti de los productos, se pintó sobre las mismas superficies pétreas, utilizando un rotulador Edding 1200 con tinta de color verde. El pintado se efectuó en un área similar a la que poseen las manchas obtenidas mediante agentes líquidos.

La limpieza se realizó, con agua y jabón, en tres intervalos de tiempo diferentes después de la aplicación: 5 minutos, 60 minutos y 24 horas. La resistencia al manchado de los productos se evaluó mediante medida del cambio de color experimentado por la superficie pétreas manchada y sometida a limpieza. El parámetro utilizado para dicha cuantificación fue ΔE^* . En la Tabla 5 se reúnen los valores de ΔE^* obtenidos en las superficies pétreas manchadas y posteriormente lavadas con agua y jabón. Los tres valores obtenidos por tratamiento corresponden a tres intervalos de espera entre manchado y limpieza.

Tabla 5

Agente manchado: Refresco cola			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	9.72	7.59	9.37
TV100	1.96	3.17	12.41
BS290	5.13	5.01	8.42
UCA14P	2.98	2.56	8.45
UCA28P	0.74	1,19	4.55
UCA42P	0.92	0.94	2.76
UCA56P	0.55	1.33	2.32

Agente de manchado: Vinagre			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	2.61	5.22	3.21
BS290	4.47	2.94	4.47
UCA14P	2.37	0.54	2.99
UCA28P	1.49	1,03	0.84
UCA42P	0.73	0.37	1.45
UCA56P	0.74	1.56	1.36

Agente de manchado: Vino Tinto			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	8.50	7.96	7.75
BS290	5.61	5.65	20.15
UCA14P	8.37	12.36	28.57
UCA28P	0.71	1.43	10.91
UCA42P	1.42	3.60	6.21
UCA56P	2.09	3.25	7.48

Agente de manchado: Aceite de Oliva			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	2.87	4.29	6.61
BS290	7.15	6.40	11.76
UCA14P	6.65	7.98	13.04
UCA28P	2.79	4.63	6.05
UCA42P	3.94	6.13	4.64
UCA56P	2.77	4.07	4.81

Agente de manchado: Café			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	21.94	23.52	25.70
BS290	4.35	4.32	28.88
UCA14P	5.10	17.12	31.26
UCA28P	3.11	2.19	15.10
UCA42P	1.64	1.86	20.34
UCA56P	1.09	1.91	6.95

5

Agente de Manchado:Tinta de Rotulador			
	ΔE^* (5 min)	ΔE^* (60 min)	ΔE^* (24 h)
Sin tratar	25.55	23.76	15.89
TV100	43.92	48.95	49.16
BS290	10.56	6.97	17.23
UCA14P	36.33	17.12	48.63
UCA28P	26.97	12.94	27.12
UCA42P	17.42	10.74	33.95
UCA56P	3.33	3.21	3.75

La Figura 10 muestra, como ejemplo, las fotografías de superficies roca sin tratar y de superficie pétreo tratada con UCA56P, después del manchado y limpieza a los diferentes tiempos establecidos en este estudio. Respecto a los resultados obtenidos, es importante recordar que son productos hidrofugantes, y por esta razón, resultan más eficaces cuando los agentes de manchado presentan base acuosa (cola, vinagre, vino y café). Además, mencionar que en las manchas de naturaleza acuosa, es posible establecer una relación directa entre histéresis de ángulos avance/retroceso de los productos y resistencia al manchado de la superficie tratada. En el ejemplo 2 de esta memoria se presentan los valores de fuerza de deslizamiento de una gota en la superficie de películas de los productos, calculados a partir de los valores de histéresis. Cuanto menor es la fuerza de deslizamiento superficial, más fácil resultará eliminar una mancha líquida de dicha superficie. Los resultados obtenidos en este estudio confirman plenamente esta hipótesis, obteniéndose mayor eficacia frente a todos los agentes de manchado acuosos en la superficie de roca tratada con el producto que presenta menor histéresis y en consecuencia, menor fuerza de deslizamiento: UCA56P. En la superficie de roca tratada con este producto se obtienen cambios de color inferiores a 3 -no perceptibles al ojo humano- para todos los agentes de manchado utilizados y menor tiempo de manchado (5 minutos). Para tiempos más prolongados (1 y 24 horas), los valores son también inferiores a 3, excepto para las manchas de café y vino tinto.

Por otra parte, mencionar que también existe una relación directa entre valor de la histéresis y resistencia al manchado para las otras

formulaciones evaluadas. En concreto, se observa que el producto comercial S290 que presenta un valor de histéresis (14°) inferior a la formulación UCA con menor contenido en PDMS, UCA14P, (19°), muestra mayor resistencia al manchado para todos los agentes acuosos evaluados.

5 En el caso del aceite, la eficacia de los productos es significativamente menor, siendo la variación total de color, prácticamente en todos los casos, superior a 3, observándose la mayor reducción para las superficies tratadas con el producto UCA56P.

10 En lo que concierne a las superficies pintadas con el rotulador, solo se aprecia una reducción significativa de ΔE^* para el producto UCA con mayor proporción de PDMS (UCA56P). Esta reducción podría asociarse a la disminución de porosidad de la roca después de la aplicación del producto (ver Tabla 3 y Figura 6) que impediría la difusión de la tinta de rotulador por los poros de la roca.

15

EJEMPLO 4

Con objeto de evaluar la eficacia de los productos sobre rocas no carbonatadas, se aplicó una de las formulaciones descritas en esta memoria (UCA14P) sobre un sustrato granítico. En concreto, se trata del granito denominado Roan utilizado como material de construcción en la catedral de Santiago de Compostela y de otros monumentos del casco histórico de la citada ciudad. La porosidad del granito Roan es reducida (inferior a un 3%) y su resistencia mecánica elevada.

25 El microtaladro, empleado en el ejemplo 3 de esta memoria para evaluar la resistencia mecánica de la roca, no penetró en el sustrato granítico. Por esta razón, se evaluó la dureza vickers sobre la roca sin tratar y después de los tratamientos. Este ensayo determina la dureza superficial de la roca. Además, se determinó ángulo de contacto de la roca antes y después de la aplicación del producto.

30 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. El valor de materia seca obtenido confirma la penetración eficaz del producto en la roca. El parámetro dureza Vickers aumenta ligeramente después

del tratamiento, demostrando su eficacia como consolidante de la roca. En cuanto al efecto hidrofugante, mencionar que la roca sin tratar es hidrofílica y después del tratamiento se convierte en un material hidrófobo con un ángulo de contacto elevado. Los datos obtenidos confirman la eficacia de los productos objeto de la presente invención sobre rocas no carbonatadas.

Tabla 6

Muestra	Absorción (% p/p)	Materia Seca (% p/p)	Dureza Vickers (Kp/mm ²)	Ángulo Estático (°)
No tratada	-----	-----	49.31 ± 3.98	32.73 ± 2.00
OH100	0.76 ± 0.05	0.42 ± 0.10	51.56 ± 7.00	144.59 ± 0.65

10 **MANERA EN QUE LA INVENCION ES SUSCEPTIBLE DE APLICACION INDUSTRIAL.**

El producto objeto de la presente invención presenta una aplicación industrial como tratamiento de protección de rocas carbonatadas, y en general para cualquier material de construcción de naturaleza porosa. En concreto, el nuevo producto es capaz de incrementar la resistencia mecánica de la roca y actuar como hidrofugante y anti-repelente de manchas en la superficie pétreo tratada.

REIVINDICACIONES.

1. Producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción que consiste en una solución coloidal estable que comprende:
 - Un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado, con un organosiloxano en una proporción superior al 30% del volumen total de la solución.
 - Un catalizador neutro en proporción inferior al 10%Vol.
 - Un tensioactivo no iónico.
2. Producto según reivindicaciones 1, dónde el oligómero de silicio es un oligómero de tetraetoxisilano .
3. Producto según reivindicaciones 1, dónde el catalizador neutro es dilaurato de dibutilestaño.
4. Producto según reivindicaciones 1, donde el organosiloxano es polidimetilsiloxano (PDMS) con grupos OH terminales.
5. Producto según reivindicaciones 1, donde el tensioactivo no iónico es una amina primaria, preferentemente n-octilamina.
6. Procedimiento de obtención del producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción, según reivindicaciones 1 a 5, que consiste en mezclar tetraetoxisilano, dilaurato de dibutilestaño, PDMS y n-octilamina, sometiéndose la mezcla a agitación de ultrasonidos.

- 5
7. Procedimiento de obtención del producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción, según reivindicación 6, en el que el PDMS es añadido gota a gota.
- 10
8. Procedimiento de obtención del producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción, según reivindicaciones 6 y 7, en el que la relación de PDMS en el sol es 56% Vol.
- 15
9. Procedimiento de obtención del producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción, según reivindicaciones 6 a 8, en el que la proporción de n-octilamina es 0.14% Vol.
- 20
10. Uso del producto, según reivindicaciones 1 a 9, a la consolidación, hidrofugación y repelencia al manchado de piedras carbonatadas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.
11. Uso del producto, según reivindicaciones 1 a 9, como repelente de manchas y anti-grafiti.

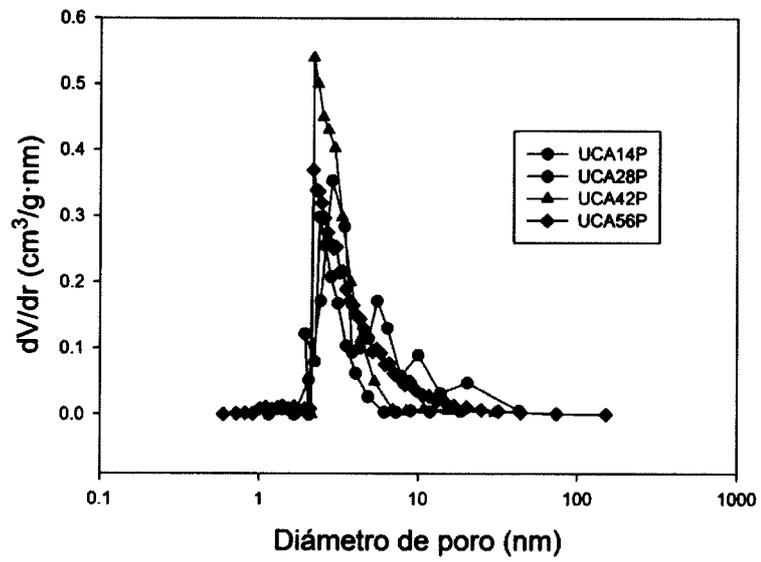


FIGURA 1

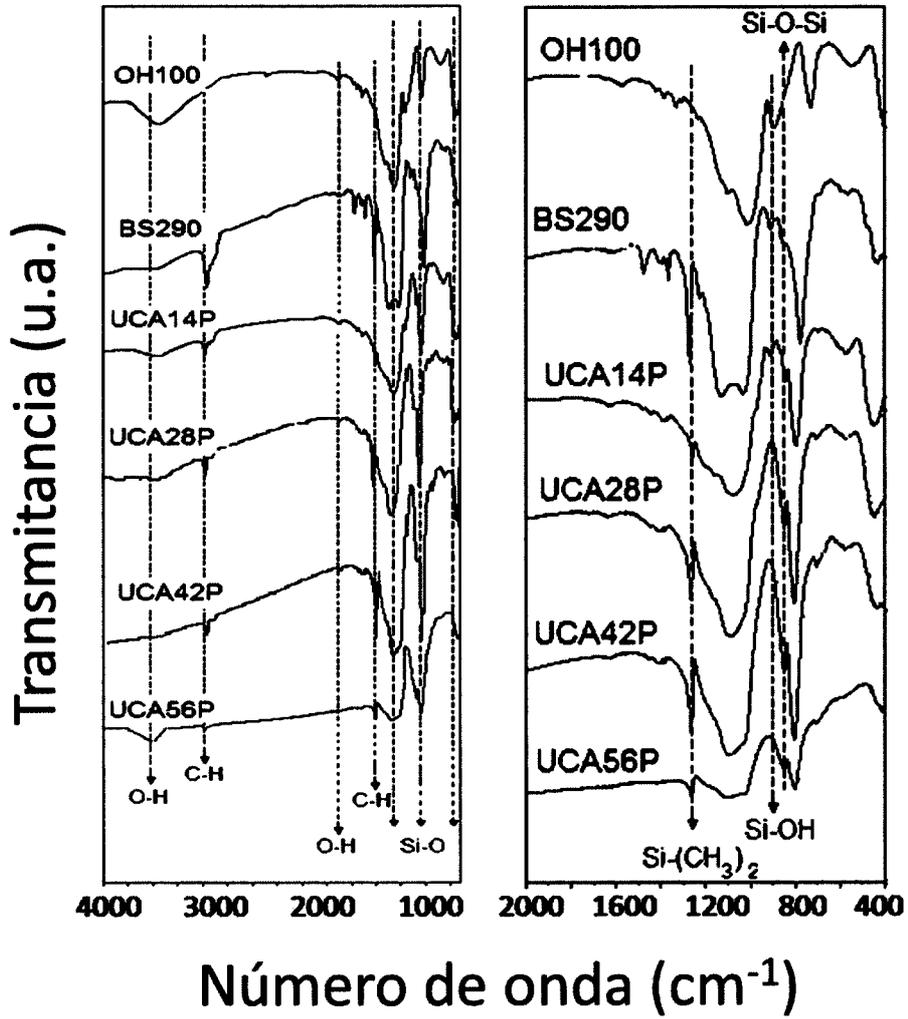


FIGURA 2

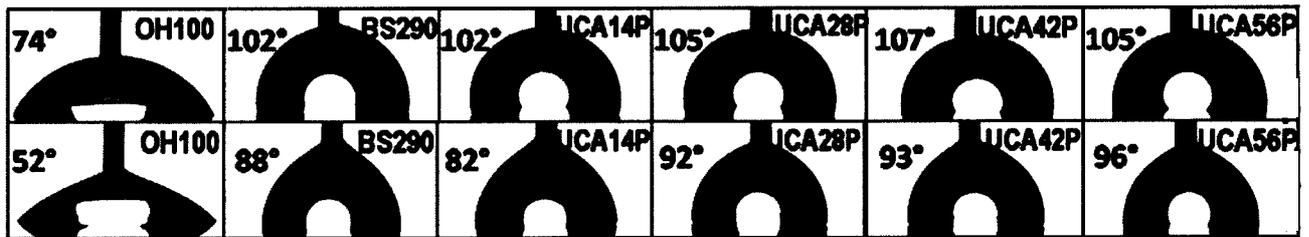
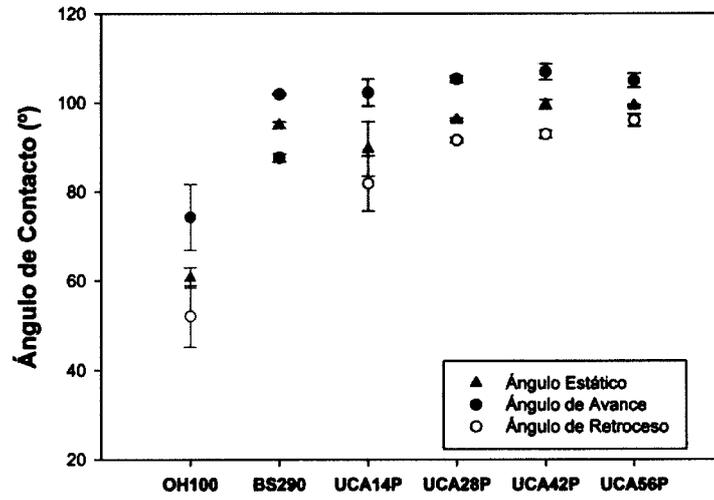


FIGURA 3

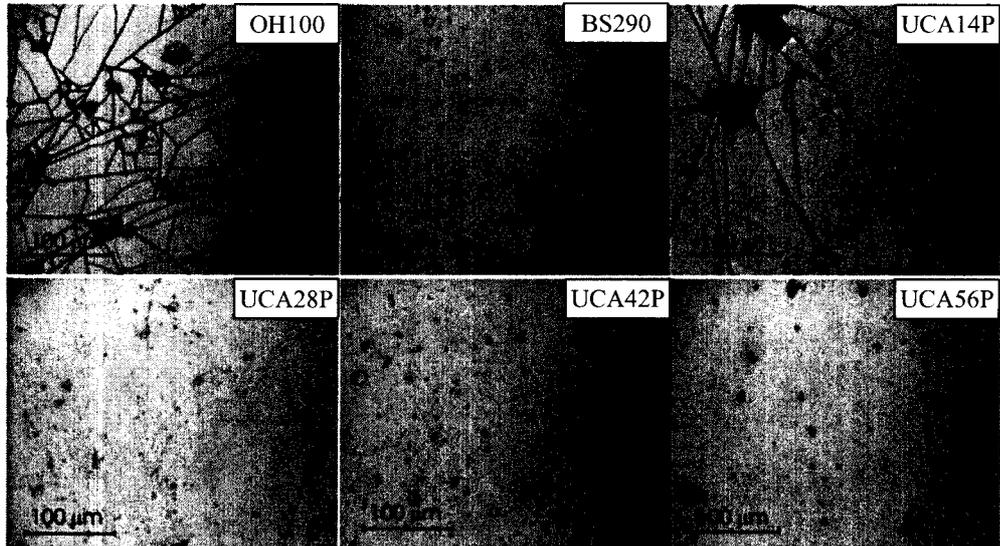


FIGURA 4

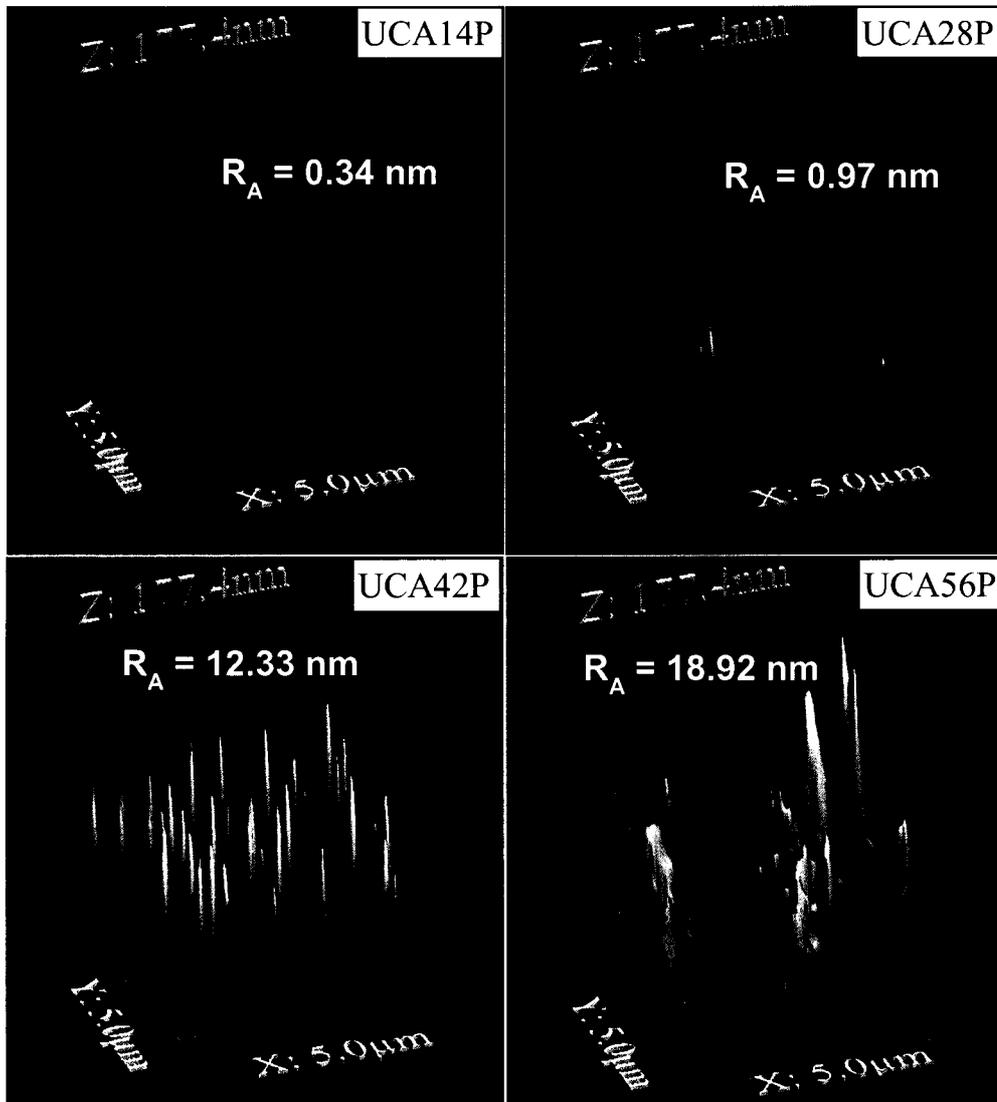


FIGURA 5

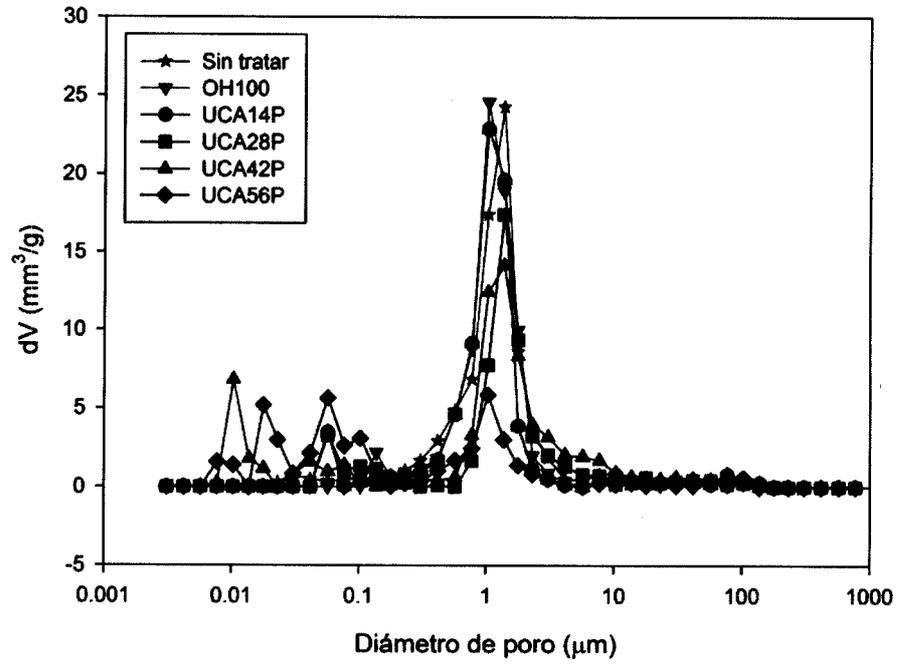


FIGURA 6

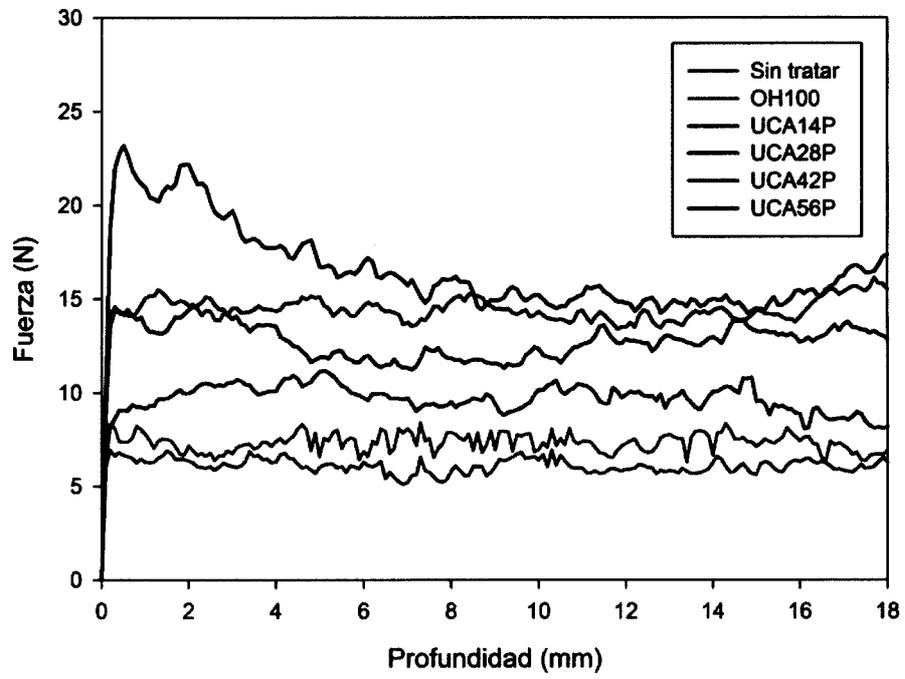


FIGURA 7

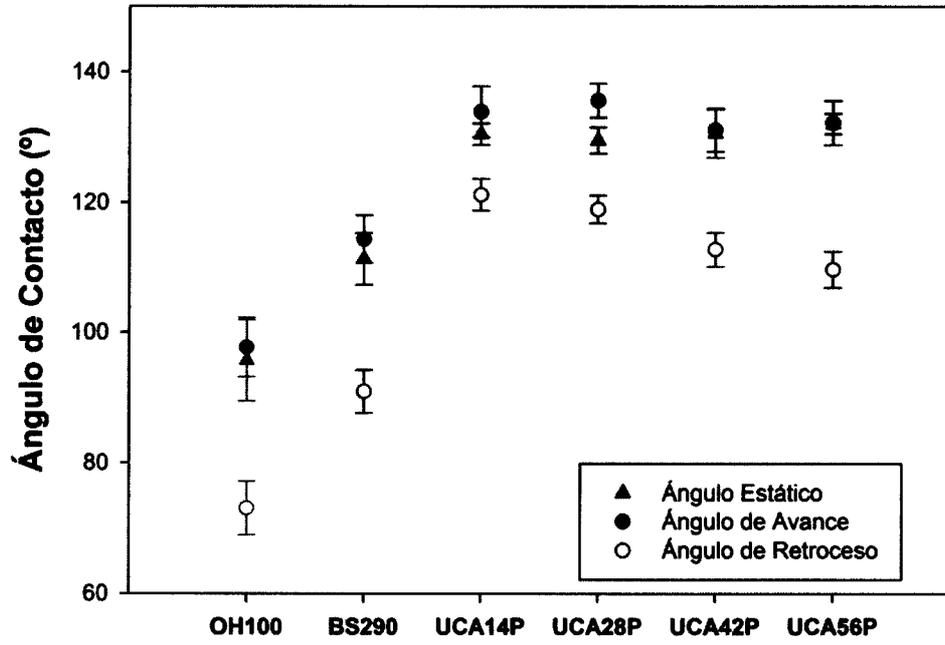


FIGURA 8

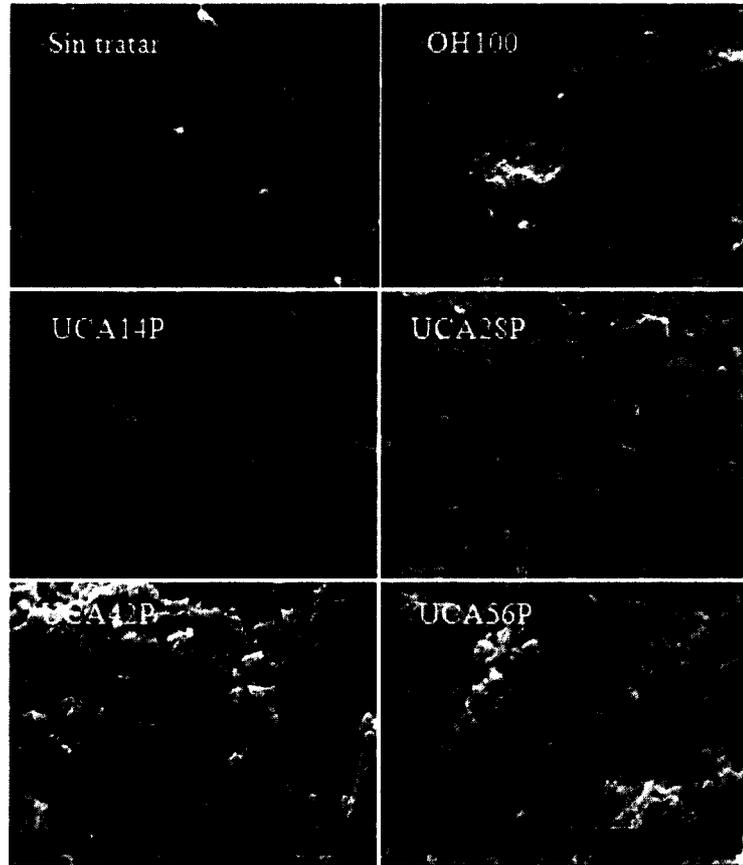


FIGURA 9

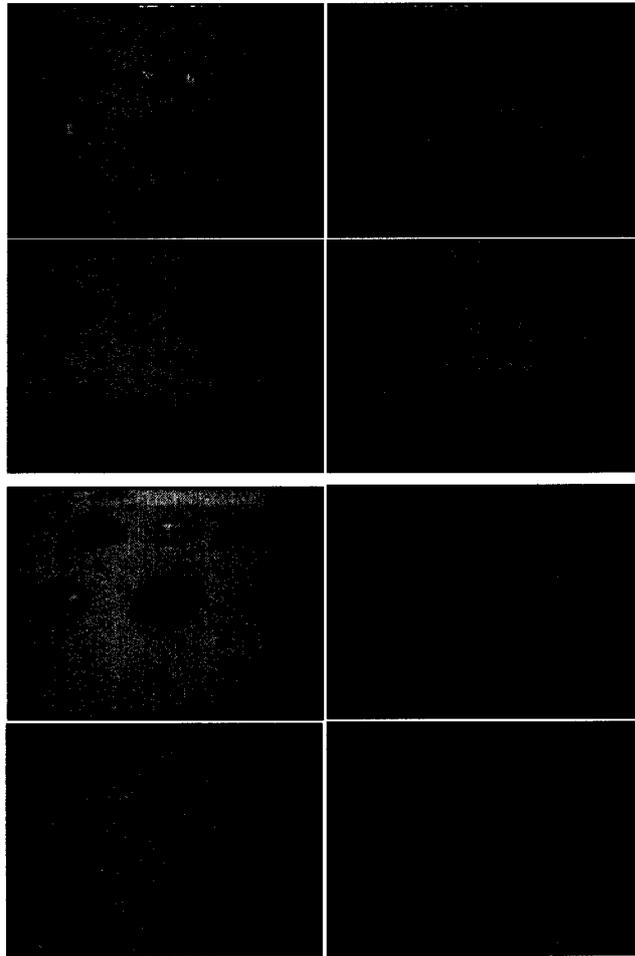


FIGURA 10



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100339

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2319962 T3 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18.05.2009, todo el documento.	1
Y		1-11
Y	ES 2265298 B1 (UNIVERSIDAD DE CADIZ) 16.12.2007, todo el documento.	1-11
A	ES 2167628 T3 (WACKER-CHEMIE GMBH) 16.05.2002, todo el documento.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
05.03.2012

Examinador
A. Amaro Roldan

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C11D10/02 (2006.01)

C11D1/825 (2006.01)

C11D3/30 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C11D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2319962 T3 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY)	18.05.2009
D02	ES 2265298 B1 (UNIVERSIDAD DE CADIZ)	16.12.2007
D03	ES 2167628 T3 (WACKER-CHEMIE GMBH)	16.05.2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente invención se refiere a un producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas u otros materiales de construcción que consiste: a) un oligómero de silicio o un alcoxisilano hidrolizado, b) partículas de dióxido de titanio coloidal; y c) un tensioactivo no-iónico en una concentración superior a su concentración micelar crítica (reivindicación 1). El tensioactivo no iónico es una amina, preferentemente n-octilamina, cuya concentración en la solución de partida debe ser igual o superior a 0.22 M y el dióxido de titanio debe ser en partículas con un diámetro de 20-25 nm, en una concentración igual o superior al 2% p/v (reivindicaciones 2-4). El procedimiento consiste en mezclar a), b) y c) y someter la mezcla a agitación de ultrasonidos (reivindicación 5). El uso del producto es para proteger o incrementar la resistencia mecánica, ejercer un efecto auto-limpiante en presencia de luz, impedir la penetración de agua, y la auto-limpieza e hidrofugación de cualquier material de construcción de naturaleza porosa y rocas (reivindicaciones 6-11).

D1 se refiere a un producto que comprende, o que se produce combinando, una emulsión sustancialmente acuosa y un agente formador de películas, donde dicha emulsión comprende, o se produce combinando, un silano fluorocarbonado o su hidrolizado, un tensioactivo y un compuesto que contiene silicio; dicho silano fluorocarbonado tiene la fórmula $R_f-(CH_2)_p-Si[(O-CH_2CH_2)_n-OR]^3$; R_f es un grupo perfluoroalquilo C3-18 o sus combinaciones; cada R' es independientemente un grupo alquilo C1-3 o sus combinaciones; p es 1 a 4 inclusive; y n es 2 a 10, inclusive; dicho compuesto que contiene silicio es aminosilano, epoxisilano, mercaptosilano o combinaciones de dos o más de ellos; y dicho agente formador de películas es dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, organoalcoxisilano, polisilazano o combinaciones de dos o más de ellos.

D2 se refiere a un procedimiento para consolidar rocas y otros materiales de construcción, que comprende las siguientes etapas: a) mezcla de un alcoxisilano (que puede ser TEOS), un tensioactivo (que puede ser la n-octilamina) capaz de ser eliminado por evaporación a temperatura ambiente, agua, etanol y ácido clorhídrico, en concentraciones tales que permitan alcanzar la concentración micelar crítica del tensioactivo antes de que se produzca el proceso de gelificación; b) impregnación del material a consolidar con la solución preparada; y c) secado del gel, por evaporación del disolvente y del tensioactivo.

D3 se refiere a un proceso de revestimiento e impregnación repelente al agua de un material de construcción mineral, por medio del tratamiento del sustrato con un agente de revestimiento de materiales que contiene 1-30% en peso de alquil C1-C20-1-6alcoxi)silano, como agente de impregnación, en el que el agente de revestimiento de materiales de construcción es una pintura.

El documento D03 se considera como perteneciente al estado de la técnica en general.

NOVEDAD

A la vista de los documentos citados, se considera que la reivindicación 1, cuyas partículas de dióxido de titanio están en estado coloidal y el tensioactivo en concentración superior a su concentración micelar crítica, cumple con los requisitos de novedad, así como las reivindicaciones 2-11, dependientes de la primera, cumplen con los requisitos de novedad de acuerdo con el Art. 6 de la LP 11/86.

ACTIVIDAD INVENTIVA

Sin embargo, a la vista del documento D1, particularmente las páginas 3-5 y las reivindicaciones 1, 5 y 12, no se considera que se requiera ningún esfuerzo inventivo para un experto en la materia desarrollar un producto como el descrito en la reivindicación 1. Además, si se combinan las características generales del documento D1 con las específicas del documento D2 (donde el tensioactivo es también la n-octilamina), particularmente las páginas 3-5 y las reivindicaciones 1-3 y 7, se considera que las características divulgadas en las reivindicaciones dependientes son meras ejecuciones obvias para el experto en la materia. Por lo tanto, las reivindicaciones 1-11 carecen de actividad inventiva de acuerdo con el Art. 8 de la LP 11/86.