

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 356**

21 Número de solicitud: 201200152

51 Int. Cl.:

**C11D 10/02** (2006.01)

**C11D 1/825** (2006.01)

**C11D 3/30** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.02.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.09.2013**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)**

**Otri-Vicerrectorado de I+D+i**

**C/ Bénito Pérez Galdós s/n**

**11003 Cádiz ES**

72 Inventor/es:

**MOSQUERA DÍAZ, María Jesús;**

**ILLESCAS SALINAS, Juan Francisco y**

**FACIO SILVA, Darío Sebastian**

54 Título: **Producto para protección y restauración de rocas y otros materiales de construcción**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un producto con aplicación en la protección y restauración de rocas y otros materiales de construcción, incluyendo aquellos materiales que no contienen silicio en su composición que mediante simples modificaciones en el proceso de síntesis es capaz de: (1) consolidar, (2) hidrofugar y (3) superhidrofugar el material objeto de tratamiento. La síntesis se produce por simple mezclado, por ultrasonidos, de un oligómero de silicio y una disolución acuosa de un tensioactivo con una concentración superior a su concentración micelar crítica, sin adicionar disolventes orgánicos (VOCs) en el sol de partida. Cuando es requerido, se añade un organosiloxano y/o partículas de sílice coloidal al sol para incrementar la resistencia mecánica del material o dotarlo de propiedades hidrofugantes y superhidrofugantes.

ES 2 423 356 A1

DESCRIPCIÓN

**PRODUCTO PARA PROTECCIÓN Y RESTAURACIÓN DE ROCAS Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN.**

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA.**

La presente invención se refiere a un producto para protección, conservación y restauración de rocas y otros materiales de construcción con aplicación como: (1) consolidante ; (2) hidrofugante y (3) superhidrofugante.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA FECHA DE PRESENTACIÓN.**

Para la restauración y protección de rocas se utilizan productos comerciales que contienen alcoxisilanos, 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  
15 significativamente la cohesión del sustrato pétreo alterado (*Wheeler G. En Alkosysilanes and the Consolidation of Stone. The Getty Conservation Institute: Los Ángeles, USA, 2005*).

El gran inconveniente de estos materiales es su tendencia a formar geles quebradizos que se fracturan durante su secado en la piedra, como  
20 consecuencia de las altas presiones capilares generadas (*Scherer GW, Wheeler GE. Proc. 4th Int. Symposium on the Conservation of Monuments. 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  
25 fracturas, mediante la adición de un surfactante que crea 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.
- 30 (2) La reducción de la tensión superficial originada por el surfactante también disminuye el valor de la presión capilar.

Este proceso fue objeto de una patente (ES 2265298) y de una publicación en el año 2008 (Mosquera MJ, de los Santos Valdez-Castro, L, Montes, A, Langmuir, 24, 2772, 2008). Posteriormente, nuestro equipo ha diseñado un nuevo producto en el que se adiciona al precursor polimérico de silicio (TEOS) y 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, además, una cubierta superficial hidrófoba sobre el sustrato pétreo tratado (Mosquera MJ, de los Santos DM, Rivas, T, Langmuir, 26, 6737, 2010). Este producto ha sido también objeto de una patente de invención (ES 2319715).

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). Recientemente, nuestro grupo investigador ha desarrollado un producto, específicamente diseñado para rocas calizas y rocas carbonatadas en general, capaz de: (1) 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 contiene, como principio activo, un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales (su contenido debe ser superior al 30% del volumen total del sol), un oligómero de silicio, un catalizador neutro y un tensioactivo no

iónico. La novedad que presenta esta síntesis respecto a nuestras patentes anteriores se basa en la aceleración del proceso de gelificación del compuesto debido al aumento en la proporción de PDMS, 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. Este producto ha sido objeto de una solicitud de patente (Nº P20110039) y de publicación en los últimos meses (*Illescas JF, Mosquera MJ, J.Phys. Chem C, 115, 14624, 2011*)

#### **EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN.**

La presente invención se refiere a un producto que aplicado sobre un sustrato pétreo u otro material de construcción de naturaleza porosa, incluidos los que no contienen silicio en su composición, es capaz de polimerizar espontáneamente en sus poros, formando un nanomaterial libre de fracturas y diámetro de poro uniforme capaz de consolidar dichos materiales. En este documento se define consolidante, de acuerdo con la definición de Wheeler (*Research in Conservation, editado por The Getty Conservation Institute, Los Ángeles 2005*), como aquel producto que tras aplicarse sobre un sustrato poroso alterado, penetra en su estructura porosa y es capaz de cohesionarlo, incrementando su resistencia mecánica. En el laboratorio se prepara un sol (la palabra sol, de acuerdo con la tecnología sol-gel –*Brinker CJ & Scherer GW, Sol-Gel Science, editado por Academic Press, San Diego, 1990*- hace referencia a una solución coloidal que contiene un monómero u oligómero que dará origen al gel). En este caso concreto, el sol de partida contiene, como principio activo, un oligómero de silicio que se mezcla, mediante agitación ultrasónica con una disolución acuosa de un tensioactivo no iónico. El primer paso del proceso de síntesis consiste en preparar una disolución del tensioactivo no iónico en agua mediante mezclado de sus componentes por agitación mecánica. La concentración del surfactante debe ser superior al valor

de su concentración micelar crítica (cmc). Si el tensioactivo es n-octilamina, su concentración debe ser superior a 0.010 M (valor de su cmc) (*Mirgorodskaya AB y col., Mendeleev. Comm., 9, 196, 1999*). A continuación, se añade el oligómero de silicio, homogeneizándose el sol mediante agitación por ultrasonidos (potencia 60 W·min) durante 10 minutos. En el caso de que el oligómero de silicio contenga cadenas con un tamaño medio de cinco unidades, la relación molar de n-octilamina respecto al precursor de silicio debe ser igual o superior a 0.025 moles de surfactante por cada 100 moles de oligómero porque proporciones inferiores no consiguen la polimerización espontánea del producto a temperatura ambiente. Con respecto a la relación molar de agua presente en el sol, ésta nunca debe superar, en el caso de oligómeros con un tamaño medio de 5 unidades, la relación de 2.4 moles de agua por 100 moles de oligómero porque para proporciones superiores se produce una separación de fases como consecuencia de la reducida solubilidad existente entre el agua y el precursor de silicio. Al separarse la n-octilamina del sol, se forma un xerogel completamente fracturado porque el surfactante no ha desempañado su papel, reduciendo la presión capilar del material durante su fase de secado.

Una modificación de este proceso de síntesis consiste en la adición de partículas de sílice coloidal al sol, formándose un composite coloide/polímero en la estructura porosa de la roca. Este material compuesto es capaz de mejorar la dureza superficial y resistencia mecánica de la roca con respecto al producto sin partículas. Si las partículas de sílice coloidal empleadas poseen un tamaño medio de 12 nm y el precursor polimérico un tamaño medio de 5 unidades de silicio, la proporción empleada debe ser entre 2 y 3%p/v respecto al volumen total del resto de componentes. Una proporción inferior no incrementa la dureza del material y una relación superior dificulta la homogeneización del sol, como consecuencia de la reducida densidad (120 g/l) de las mencionadas partículas.

Por otra parte, también es posible adicionar un compuesto orgánico, polidimetilsiloxano (PDMS) con OH terminales, al sol de partida. La co-

condensación del oligómero de silicio y PDMS origina un xerogel híbrido orgánico-inorgánico capaz de dotar al producto de capacidad hidrofugante. En este documento se utiliza la denominación hidrofugante para definir un producto que impide la penetración de agua líquida, manteniendo la  
5 transferencia de vapor de agua a través de sus poros. Una gota de agua sobre una superficie hidrofugante debe formar un ángulo de contacto estático superior a  $90^\circ$  (*Gao L & McCarthy TJ, Langmuir, 25, 14105, 2009*). En este caso, PDMS es añadido, gota a gota, al sol que contiene el oligómero de silicio y la disolución acuosa de n-octilamina durante la agitación por ultrasonidos. Un  
10 contenido en PDMS igual o superior al 10% del volumen total del sol es capaz de dotar al producto de propiedades hidrofugantes.

Esta síntesis puede ser modificada añadiendo partículas de sílice coloidal de diámetro igual o superior a 40 nm al sol. El aumento de rugosidad superficial que provoca el coloide dota a la roca de propiedades superhidrofugantes. Se  
15 utiliza la palabra superhidrofugante en este documento para definir un producto en el que una gota de agua sobre su superficie forma un ángulo de contacto estático superior a  $140^\circ$  y además, la diferencia entre el valor del ángulo de avance y retroceso es inferior a  $15^\circ$  (*Gao L & McCarthy TJ, Langmuir, 25, 14105, 2009*). Si se emplean las partículas de sílice coloidal de 40 nm y el  
20 precursor polimérico es un oligómero de silicio con una longitud media de cadena de 5 unidades, la proporción de partículas debe ser en torno a 4-5% p/v con respecto al volumen del resto de reactivos. Proporciones inferiores no proporcionan propiedades superhidrofugantes al producto y relaciones superiores aumentan la viscosidad del sol hasta valores que evitan su correcta  
25 aplicación sobre el sustrato pétreo.

Finalmente, es importante resaltar que estos productos presentan significativas innovaciones con respecto a las patentes anteriores de nuestro grupo investigador. En concreto, La novedad con respecto a nuestras patentes (*Nº ES 2265298 y ES 2319715*) es haber logrado preparar un producto que no  
30 contiene ningún disolvente orgánico (VOC) en su composición, evitando por tanto la contaminación ambiental que produce la evaporación de estos

compuestos durante la fase de aplicación en el edificio pétreo y consiguiendo, además, un porcentaje de material seca sobre la roca muy superior al obtenido con las patentes anteriores. En cuanto a la estabilidad, mencionar que los productos previamente patentados no eran estables en bote cerrado y por esta razón, y como se reivindica en la patente *ES 2319715*, era necesario añadir el agua en el momento de la aplicación del producto sobre la roca para evitar su gelificación durante su transporte o su almacenaje. Los productos objeto de esta patente son estables en bote cerrado durante un periodo superior a seis meses y no necesitan por tanto, adición de ningún reactivo en la fase de aplicación sobre la roca. Además, presentan variantes no contempladas en patentes anteriores en las que se consigue incrementar la resistencia mecánica o dotar al producto de propiedades superhidrofugantes por añadir partículas de sílice coloidal al sol de partida. Con respecto a la patente *ES 2265298* mencionar que, además el producto patentado requería la adición de un catalizar ácido, ácido clorhídrico, no necesario en estos productos.

En cuanto a la solicitud de patente *Nº P20110039*, recientemente presentada por nuestro grupo investigador, las diferencias también son significativas:

- (1) De acuerdo con las reivindicaciones de la mencionada patente, en la composición del producto era necesario incluir un catalizador neutro, que aceleraba el proceso de gelificación, para lograr un efecto consolidante/hidrofugante. Este catalizador no es requerido en los productos actuales.
- (2) En la patente anterior era imprescindible la adición de PDMS al sol con una proporción igual o superior al 30% de su volumen. Proporciones inferiores de PDMS originaban geles fracturados sin aplicación como consolidantes o hidrofugantes. En nuestro producto actual no necesitamos añadir PDMS para obtener un gel monolítico y sólo se adiciona este reactivo en el caso de requerir un material con propiedades hidrofugantes.

Como resumen de todo lo expuesto en párrafos precedentes, mencionar que las ventajas del actual producto respecto a las patentes anteriores de nuestro

grupo son generadas por el efecto sinérgico de las siguientes modificaciones realizadas en el proceso de síntesis:

- (1) Sustituir el monómero de silicio por un oligómero o polisiloxano de bajo peso molecular.
- 5 (2) Reducir la proporción de tensioactivo y en consecuencia la cantidad de agua requerida para su disolución.
- (3) Añadir una disolución acuosa de tensioactivo al sol con una concentración superior a su concentración micelar crítica.

10

#### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

15

**FIGURA 1.-** Descripción del proceso de síntesis objeto de patente.

**FIGURA 2.-** Fotografías de los xerogeles obtenidos en condiciones de laboratorio. (a)TV100; (b) UCAT-o; (c)UCAT-10P2o; (d) UCAT-2o; (e) UCAT-5P2o; (f) UCAT-10P2o.

20

**FIGURA 3.-** Gráfica superior: isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los xerogeles estudiados. Gráfica inferior: distribuciones de diámetro de poros en dichos productos, obtenidas utilizando el modelo BJH.

25

**FIGURA 4.-** Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la superficie de los xerogeles estudiados. (a)TV100; (b) UCAT-o; (c)UCAT-10P2o; (d) UCAT-2o; (e) UCAT-5P2o; (f) UCAT-10P2o.

30

**FIGURA 5.-** Fila superior: imágenes de SEM de los productos indicados y modelos de su superficie en 2D, obtenidos a partir de dichas imágenes. Fila inferior: imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de los productos indicados y modelos de su superficie en 3D, obtenidos a partir de las imágenes.

- FIGURA 6.-** Espectros FTIR de los xerogeles objeto de estudio. La figura de la derecha corresponde a la ampliación del rango de espectro indicado.
- 5 **FIGURA 7.-** Distribuciones de diámetro de poros de la roca calcarenita sin tratar y tratada con los productos objeto de estudio, obtenidas mediante Porosimetría de Intrusión de Mercurio.
- FIGURA 8.-** Imágenes, obtenidas mediante SEM, de las superficies de la calcarenita sin tratar y después del tratamiento con los productos evaluados.
- 10 **FIGURA 9.-** Valores medios de resistencia a la perforación en función de la profundidad de penetración de la roca calcarenita sin tratar y después de la aplicación de los productos.
- FIGURA 10.-** Valores de ángulos de contacto estático y dinámicos de avance y retroceso correspondientes a las superficies de la roca calcarenita sometida a los diferentes tratamientos.
- 15 **FIGURA 11.-** Imagen superior: Pérdida de peso de la roca dolomítica, sin tratar y tratada con los productos estudiados, en función del número ciclos de exposición en el ensayo de alteración por cristalización de sales. A la derecha se representa el intervalo -1% a 1% de pérdida de peso. Imagen inferior: Fotografías de las rocas evaluadas. La fila superior corresponde a las probetas a 0 ciclos y la fila inferior a las mismas probetas después de 30 ciclos de exposición.
- 20 **FIGURA 12.-** Valores de ángulos de contacto estático y dinámicos de avance y retroceso, correspondientes a las superficies de la cuarcita sin tratar y sometidas a los diferentes tratamientos. Fotografías de los ángulos obtenidos son incluidas en la gráfica.
- 25 **FIGURA 13.-** Imágenes obtenidas mediante SEM y AFM de la superficie de la cuarcita tratada con los productos objeto de estudio. En la Fila inferior se muestran modelos de la morfología superficial de las rocas, mostrándose su interacción con el agua, obtenidos a partir de las correspondientes imágenes.
- 30

**MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.**

Un esquema general de síntesis de los diferentes productos objeto de esta patente se incluye en la Figura 1. El proceso de síntesis del producto consolidante objeto de la presente invención incluye las siguientes etapas:

1. Se prepara una disolución acuosa de un tensioactivo no iónico, con una concentración de surfactante superior a su concentración micelar crítica. La disolución se homogeneiza por agitación mecánica (debe observarse la presencia de turbidez en la disolución como consecuencia de la formación de los agregados micelares).
2. Se procede al mezclado de la disolución acuosa con un oligómero de silicio o un polixiloxano de bajo peso molecular, mediante agitación por ultrasonidos (potencia 60 W·min). Después de finalizar la adición, la agitación se mantiene durante 10 minutos con objeto de garantizar la homogeneización del sol sintetizado.

Durante la etapa de agitación por ultrasonidos se puede adicionar partículas de sílice coloidal que incrementan la dureza y resistencia mecánica del material, obteniéndose un composite coloide/polímero.

- La síntesis del producto con actividad consolidante/hidrofugante se realiza de acuerdo con el mismo procedimiento, requiriendo -en la etapa 2 del proceso- la adición de un organosiloxano, añadido gota a gota, a la mezcla. Durante esta fase se puede añadir partículas coloidales de silicio al sol formándose un composite coloide/polímero con actividad como superhidrofugante.

3. La siguiente etapa del proceso es la impregnación del material a tratar con el sol preparado. 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 impregnación, se produce, in situ en el sustrato aplicado, el siguiente proceso:

- (1) Condensación del oligómero de silicio en el caso del consolidante.
- (2) Condensación del oligómero de silicio y formación de un material compuesto coloide/polímero con mayor dureza y resistencia mecánica que el consolidante descrito en el punto 1.
- 5 (3) Co-condensación del oligómero de silicio y el organosiloxano, formando un polímero híbrido orgánico-inorgánico, en el caso del producto consolidante/hidrofugante.
- (4) Co-condensación del oligómero de silicio y el organosiloxano y formación de un material compuesto polímero/coloide capaz de incrementar la  
10 rugosidad de la superficie, convirtiendo al producto en un material superhidrofugante.

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle los materiales objeto de patente y sus ventajas frente a los productos comerciales, se describen resultados obtenidos en un nuestro laboratorio de investigación. En concreto,  
15 en el ejemplo 1 se describen los procedimientos de síntesis y se realiza la caracterización de materiales. En el ejemplo 2, los productos consolidante y consolidante/hidrofugante son aplicados sobre una roca calcarenita, realizándose una evaluación de su eficacia. En el ejemplo 3, se evalúa la eficacia consolidante del composite coloide/polímero sobre una roca dolomítica.  
20 Finalmente, en el ejemplo 4 se estudia la capacidad superhidrofugante del composite coloide-polímero que contiene PDMS sobre una cuarcita. En todos los ejemplos se evalúa también la eficacia de dos productos comerciales, el consolidante Tegovakon V100 (Degusa) y el hidrofugante Silres BS290 (Wacker) con objeto de establecer comparaciones.

25

**EJEMPLO 1**

Los productos objeto de patente fueron sintetizados de acuerdo con los siguientes procedimientos:

- 5 • **Síntesis Consolidante.** En primer lugar, se preparó una disolución acuosa de n-octilamina 1.57M mediante agitación mecánica. A continuación, se procedió a mezclar el producto comercial TES 40 W (Wacker), compuesto por una mezcla de monómeros y oligómeros de silicio, con la disolución de surfactante mediante agitación ultrasónica (potencia 60 W·min). Después del mezclado, la agitación se mantuvo durante 10 minutos para lograr la  
10 homogeneización del sol. Con objeto de evaluar el efecto del surfactante sobre las propiedades del material, se prepararon soles con dos contenidos diferentes de disolución acuosa de n-octilamina, 0.075 y 0.15%v/v.
- 15 • **Síntesis Consolidante/hidrofugante.** La síntesis se realizó según el procedimiento descrito en el párrafo anterior. Durante la fase de agitación por ultrasonidos se añadió, además, un organosiloxano, polidimetilsiloxano (PDMS) con OH terminales, con objeto de dotar al producto de propiedades hidrofugantes. El PDMS empleado, suministrado por ABCR, posee un grado de polimerización de 12 y un porcentaje de OH terminales entre 4 y 6%p/p. En este estudio, se emplearon dos proporciones de PDMS, 5 y 10%v/v.
- 20 • **Síntesis Composite Consolidante.** El procedimiento de síntesis fue el descrito en el epígrafe 1, añadiéndose, además, partículas de sílice coloidal durante el proceso de agitación por ultrasonidos. Las partículas coloidales  
25 adicionadas al sol fueron Aerosil 200, comercializadas por Evonik. El diámetro medio de partículas es 12 nm y su superficie específica,  $200\pm 25$  m<sup>2</sup>/g. La adición de partículas de sílice coloidal se realizó con el objeto de incrementar la resistencia mecánica del material sintetizado.
- 30 • **Síntesis Composite Superhidrofugante.** El proceso de síntesis corresponde al descrito en el epígrafe 2 (síntesis consolidante/ hidrofugante). Durante la fase de mezclado por ultrasonidos se añaden, además, partículas de sílice coloidal con un diámetro medio de partícula de 40 nm y una superficie específica de  $50\pm 15$  m<sup>2</sup>/g. Las partículas son adicionadas al sol

con objeto de incrementar la rugosidad de la superficie del sustrato tratado y generar en consecuencia, un aumento de la hidrofugacidad de la superficie.

Un esquema de los procesos de síntesis se describe en la Figura 1 de esta memoria. En la Tabla 1 se muestran los reactivos empleados en las diferentes síntesis y sus proporciones. Los productos sintetizados recibieron el nombre de la Universidad de Cádiz, seguido de las iniciales de los reactivos empleados en cada caso y su proporción.

Tabla 1.

Material	TES40 (% v/v)	PDMS (% v/v)	Octilamina/agua (%v/v)	Silice coloidal (%p/v)
UCAT-o	99.93	---	0.075	---
UCAT-10Po	89.45	10.50	0.075	---
UCAT-2o	99.85	---	0.150	---
UCAT-5P2o	94.30	5.55	0.150	---
UCAT-10P2o	89.40	10.45	0.150	---
UCAT-2o2s	99.85	---	0.150	2.00
UCAT-10P2o5S	89.40	10.45	0.150	5.00

T: TES40; o:n-octilamina; P:PDMS; s:Aerosil200; S: AerosilOX50

Respecto a los composites sintetizados mencionar que el porcentaje de partículas coloidales se calculó con respecto al resto de reactivos empleados en el proceso de síntesis, asignándole a la proporción de estos reactivos en el sol final el valor de 100%.

Con objeto de evaluar la capacidad de los soles en los sustratos objeto de tratamiento, se determinó su viscosidad inmediatamente después de su síntesis, utilizando un viscosímetro rotacional de Brookfield (modelo DV-II+ con adaptador UL/Y). La temperatura del experimento fue 25°C. Con efectos comparativos, se determinó también la viscosidad de dos productos comerciales: un consolidante fabricado por la multinacional alemana Evonik, denominado Tegovakon V100 (TV100) y un hidrofugante comercial Silres BS290 (BS290), fabricado por Wacker. Según indicaciones del fabricante,

BS290 fue diluido en etanol (dilución 1/12%p/p) como paso previo a su caracterización. En la Tabla 2 se presentan los valores de viscosidad de los soles sintetizados en nuestro laboratorio y de los productos comerciales objeto de estudio.

5 Tabla 2

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Tiempo Gel (días)	Estabilidad (meses)	Estado	Vol. Red. (%)	Módulo Young (MPa)
TV100	4.48	3	2	F <sup>a</sup>	---	---
BS290	3.13	-		E <sup>b</sup>	---	---
UCAT-o	4.46	5	>12	M <sup>c</sup>	30	135
UCAT-10Po	4.90	3	8	M	37	84
UCAT-2o	4.58	5	>12	M	26	167
UCAT-5P2o	5.04	4	10	M	32	86
UCAT-10P2o	5.35	3	8	M	49	83
UCAT-2o2s	5.97	3	>12	M	37	104
UCAT-10P2o5S	6.54	3	7	M	36	---

<sup>a</sup>Fracturado; <sup>E</sup>forma una película; <sup>M</sup>monolítico

Los valores de viscosidad de los dos productos UCA que no contienen PDMS resultaron similares a los obtenidos para el consolidante comercial TV100. Como era esperado, las viscosidades de los soles con PDMS y de los composites fueron ligeramente superiores al de los soles sin dichos reactivos, experimentando un incremento gradual al aumentar el contenido en PDMS en la mezcla. No obstante, el incremento en viscosidad en estos productos fue reducido y en ningún caso, suficientemente elevado para crear problemas de penetración en un sustrato poroso objeto de tratamiento. El hidrofugante comercial, como consecuencia de su dilución en etanol mostró el menor valor de viscosidad entre todos los soles evaluados. A continuación, los soles fueron expuestos a las condiciones de laboratorio (20°C y 60% de humedad). Con el fin de simular el proceso que ocurre en los poros del sustrato, la velocidad de evaporación fue limitada por unos orificios. La gelificación ocurrió espontáneamente en todos los casos. La limitación de estos soles para aplicación sobre sustratos porosos sería su gelificación instantánea que

- imposibilitaría su penetración en la estructura porosa del sustrato. A este respecto mencionar, que ninguno de los soles sintetizados gelifica inatáneamente, siendo los tiempos de gelificación similares a los del consolidante comercial. En el caso de los productos con PDMS se observa una
- 5 ligera reducción en los tiempos de gelificación como consecuencia de su mayor proporción de grupos OH que aceleran el proceso de co-condensación. (*Illescas JF & Mosquera MJ, J. Phys. Chem. C, 115, 14624, 2011*). La presencia de partículas de sílice coloidal también incrementó la velocidad de gelificación de los productos.
- 10 Respecto al aspecto final de los xerogeles obtenidos, el producto comercial TV100 resultó completamente fracturado, mientras las formulaciones preparadas en nuestro laboratorio originaron geles monolíticos. Como previamente discutido (*Patentes N° ES 2265298, ES 2265298 y solicitudes de patentes P20110039, P201100741*), estos resultados ponen de manifiesto el
- 15 papel clave desempeñado por el surfactante en la formación de un material libre de fracturas. El surfactante evita la formación de fracturas porque reduce la presión capilar que soporta el gel durante su etapa de secado. Esta reducción es generada porque: (1) el surfactante incrementa el radio de poro del material, que es inversamente proporcional a la presión capilar de acuerdo
- 20 con la ecuación de Young-Laplace. (2) El surfactante reduce la tensión superficial, parámetro directamente proporcional a la presión capilar. En el caso del hidrofugante S290 diluido en etanol mencionar que, prácticamente, todo su volumen se evaporó, obteniéndose sólo una fina película. En la Figura 2, se incluyen fotografías de los xerogeles descritos.
- 25 Por otra parte, todos los productos preparados en nuestro laboratorio fueron homogéneos (ver Figura 2), demostrando que PDMS y las partículas de sílice, en el caso de los composites, se integran perfectamente en la estructura del gel de silicio. Además, todos los materiales fueron transparentes, con la excepción de los materiales compuestos que mostraron un color ligeramente blanquecino
- 30 como consecuencia de la presencia en el gel de partículas coloidales. El gel

compuesto por partículas de menor diámetro (12 nm) presentó mayor transparencia que el material constituido por partículas de 40 nm.

Un aspecto importante que es necesario resaltar, se refiere a la reducción de volumen experimentado por los geles después del proceso de secado.

5 Nuestros productos previamente patentados (*Nº patente 200702976*), que contenían etanol y agua como disolventes, mostraron reducciones de volumen en torno al 70% para el producto sin PDMS y una reducción de 83% para el material que contiene el organosiloxano. En los productos objeto de esta patente, la eliminación de etanol y de cualquier disolvente orgánico del sol de  
10 partida disminuyó significativamente la reducción de volumen que experimenta el gel durante su proceso de secado, situándose en torno a un 30% para el producto sin componente orgánico y sobre un 50% para el material que contiene la mayor proporción de PDMS. Como es lógico, esta significativa reducción en la pérdida de volumen incrementará la proporción de materia seca  
15 de producto en la roca, aumentando su efectividad sobre el sustrato pétreo tratado.

Finalmente, mencionar que la mayor contracción de volumen que experimentan los geles que contienen PDMS se asocia a la alta flexibilidad de sus cadenas (*Mackenzie J D, Chung Y J, Hu, Y (1992 J. Non-Cryst. Solids 147&148, 271)*).

20 Con objeto de confirmar esta hipótesis, se midió el módulo elástico de los geles monolíticos 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 2) desciende  
25 significativamente cuando se añade PDMS al sol de partida. Por otra parte, la reducción de volumen experimentada por los composites es superior a la que poseen los productos sin PDMS y podría asociarse a la agregación de las partículas coloidales durante el proceso de secado. Como consecuencia sus módulos de elasticidad también son inferiores

30 Las propiedades texturales de los geles, se evaluaron mediante Fisisorción de Nitrógeno, utilizando un aparato Sorptomatic 1990 de Fisions Instrument. El

producto comercial TV100 no fue caracterizado porque su reducido volumen poroso no fue detectado por el equipo. Para todos los materiales UCA, se obtuvieron isothermas tipo IV correspondientes a sólidos mesoporosos según IUPAC. La Figura 3 muestra las isothermas y sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante el método BJH. La Tabla 3 presenta los parámetros texturales obtenidos a partir de este ensayo.

Tabla 3

Producto	Volumen poroso (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro poro (nm)		Superficie Específica BET (m <sup>2</sup> /g)
UCAT-o	0.67	3.81	5.59	618
UCAT-10Po	0.27	3.82	---	456
UCAT-2o	0.49	3.91	6.43	634
UCAT-5P2o	0.38	3.84	---	571
UCAT-10P2o	0.27	3.45	---	460
UCAT-2o2s	0.54			533

Los dos productos que no contienen PDMS presentan una histéresis tipo H1 con ramas de adsorción y desorción con tendencia a ser verticales y paralelas entre sí. Dicha tendencia es más evidente en el material con menor proporción de n-octilamina (UCAT-o). De acuerdo con la literatura, esta histéresis es característica de materiales que están compuestos de partículas o esferas de tamaño uniforme. Los productos UCA con PDMS muestran una histéresis triangular tipo H2 típica también de materiales que poseen una distribución ordenada de poros (*Kruk M & Jaroniec M, Chem. Mater., 13, 3169, 2001*). Finalmente, mencionar que los materiales que integran partículas de sílice coloidal en su estructura presentan, como es lógico, una histéresis H1 típica de materiales constituidos por partículas. Las distribuciones de diámetro de poros de los productos se muestran en la Figura 3. En un previo trabajo, Tanev y Pinnavaia (*Chem. Mater, 8, 2068, 1996*) sintetizaron sílice mesoporosa, utilizando diferentes tensioactivos no iónicos (n-octilamina, entre otros) como plantilla de los poros del material. Estos materiales, denominados HMS,

mostraron dos niveles de mesoporosidad: (1) poros creados por el surfactante, caracterizados por adsorción de nitrógeno en el rango de presiones 0.1-0.5  $P/P_0$ ) y (2) porosidad originada por los espacios entre agregados y partículas, caracterizada por la aparición de histéresis adsorción/desorción en el rango 0.5-1  $P/P_0$ . Estos dos niveles de porosidad son claramente identificados en los productos UCA sin PDMS, en los que se aprecia una distribución uniforme, que corresponderá a los poros creados por el surfactante, con un diámetro medio de 3.8 y 3.9 nm para UCAT-o y UCAT-2o, respectivamente. Además, se observa una distribución porosa de mayor diámetro y heterogeneidad correspondiente a espacios interparticulares localizada en torno a 6 nm. En los productos UCA con PDMS se mantienen los poros de menor tamaño, con similar diámetro y homogeneidad que los obtenidos en los materiales sin PDMS, confirmando el papel desempeñado por la n-octilamina en la formación de estos poros. No obstante, la mesoporosidad asociada a espacios interparticulares desaparece en todos los productos que contiene PDMS. Nosotros creemos que esta desaparición de espacios interparticulares es consecuencia de la contracción de las cadenas de PDMS por efecto de la presión capilar durante la fase de secado del material. En los composites, aparecen los dos niveles de porosidad previamente descritos, presentando los poros creados por el surfactante una similar homogeneidad y diámetro de poro que en el resto de materiales evaluados. Con respecto a la porosidad interparticular, mencionar que el diámetro de poro y el volumen poroso presentan valores más altos en estos materiales como consecuencia de la creación de espacios interparticulares más grandes entre los agregados de partículas coloidales integradas en estos materiales compuestos.

La Figura 4 muestra fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido de los productos. Como se aprecia en la imagen, el producto comercial forma un gel denso y fracturado mientras todos los geles de silicio, objeto de esta patente, están constituidos por aglomerado de partículas esféricas y uniformes. En previos trabajos, nosotros obtuvimos similares morfologías en geles sintetizados a partir de TEOS y n-octilamina, utilizando agua y etanol como disolventes (*Mosquera MJ y col. J. Non-Cryst. Solids, 354, 645, 2008*). Otros

autores obtuvieron, también, esferas mesoporas de sílice empleando n-octilamina como plantilla en el proceso de síntesis (*Kosuge k & Singh PS, Micro & Mesoporous Mat., 44-45, 139, 2001*). Como discutimos en trabajos previos y se refleja ampliamente en la literatura, la n-octilamina actúa como catalizador básico del proceso de gelificación, acelerando la condensación de los oligómeros de silicio. Como Orzel y col. propusieron previamente para geles de silicio sintetizados en presencia de formamida (*J. non-cryst. Solids 105, 223, 1988*), el proceso de gelificación ocurre por una agregación progresiva de partículas primarias de sílice, ocurriendo la transición sol-gel cuando las partículas secundarias (agregados de partículas primarias) forman una red tridimensional. Zukoski y col. desarrollaron un modelo matemático que permite explicar este fenómeno de coagulación de partículas durante el proceso sol-gel (*J. Col. & Int. Sci., 139, 198, 1991*). Posteriormente, Zhan y col. aplicaron este modelo para explicar el mecanismo de formación de geles híbrido orgánico-inorgánico que integran PDMS en su estructura (*J. Phys. Chem., 114, 19979, 2010*). Según estos autores, las cadenas de PDMS forman puentes entre las partículas de silicio.

Las imágenes de SEM obtenidas en nuestro laboratorio muestran como los xerogeles que contienen PDMS están compuestos de partículas de silicio de menor tamaño y además, más próximas entre sí que las partículas que componen los materiales sin PDMS. Nosotros asociamos esta reducción a la contracción de los puentes de PDMS que existen entre partículas durante la etapa de secado del xerogel, como consecuencia de su reducido módulo de elasticidad. Esta hipótesis también es confirmada por los resultados de Fisisorción de Nitrógeno (ver Figura 3). En los geles con PDMS desaparece la porosidad interparticular como consecuencia de la contracción de las cadenas de PDMS. En el caso de los materiales compuestos, se aprecia un incremento de tamaño de partícula que se asocia a la agregación de partículas coloidales.

La Figura 5 muestra un modelo de las estructuras de los tres tipos de xerogeles, objeto de patente, realizado de acuerdo con la discusión realizada en los párrafos precedentes. Los parámetros texturales obtenidos mediante

Fisorción de Nitrógenos y las imágenes de SEM fueron utilizadas como base para el diseño de estas estructuras. Además, se tomaron imágenes mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, Nanotec Electrónica S.L.) que han sido, también, incluidas en la Figura 5.

5

## **EJEMPLO 2**

Con objeto de evaluar la eficacia consolidante e hidrofugante de los productos sintetizados en el ejemplo 1, éstos se aplicaron sobre una roca calcarenita, denominada Santa Pudia, procedente de la cantera de Escúzar (Granada). En concreto, se trata de una calcarenita bioclástica, compuesta por fragmentos fósiles integrados en una matriz constituida por restos orgánicos (briozoos, algas rojas, bivalvos, equinodermos, foraminíferos y serpúlidos). La composición mineralógica de la roca, obtenida mediante análisis semicuantitativo por difracción de rayos X, es carbonato cálcico (>90%) y cuarzo (<10%). Se eligió esta roca para aplicación de los productos por dos razones:

10

(1) Fue el material más utilizado en la construcción del Patrimonio Monumental de la ciudad de Granada. Edificios tan emblemáticos como la Catedral, el Palacio de Carlos V en la Alhambra, el Monasterio de los Jerónimos o el Hospital Real, fueron construidos con esta roca.

20

(2) Es una roca carbonatada con una reducida proporción de cuarzo. Considerando que los consolidantes comerciales presentan escasa eficacia sobre rocas carbonatadas, el desarrollo de productos que consoliden eficazmente este tipo de rocas le proporciona un indudable valor añadido a los materiales objeto de patente.

25

Todos los productos descritos en el ejemplo 1, excepto los dos composites coloide/polímero (la evaluación de su eficacia se describe en los ejemplos 3 y 4 de esta memoria) fueron aplicados sobre probetas de la calcarenita Santa Pudia. Otra serie de probetas de la misma roca fue impregnada con los dos productos comerciales caracterizados en el ejemplo 1: el consolidante TV100 y el hidrofugante BS290. Los productos fueron aplicados por pulverización a presión (1.5 bar) sobre cubos de 4 cm de arista durante un periodo de 25

30

segundos. La Tabla 4 muestra los valores de absorción y materia seca de los diferentes productos aplicados. Los valores de consumo y materia seca del producto comercial hidrofugante fueron significativamente más bajo que los del resto de productos evaluados porque, como se discutió previamente, únicamente forma una película sobre la superficie de la piedra mientras que el resto de materiales penetran en la estructura porosa de la roca relleno sus poros. Todos los materiales UCA mostraron mayor consumo y materia seca que el consolidante comercial TV100, no observándose modificaciones significativas entre los diferentes productos. A continuación, se procedió a evaluar la eficacia consolidante e hidrofugante de los productos aplicados en la roca Santa Pudía mediante las técnicas que se describen en los siguientes párrafos. La evaluación se realizó, en todos los casos, seis meses después de la aplicación de los productos.

Tabla 4

Muestra	Consumo (% p/p)	Materia Seca (% p/p)	Porosidad (%)
No tratada	-----	-----	33.50±3.65
TV100	13.84±1.09	7.86±0.45	26.68±1.89
BS290	7.01±1.51	1.42±0.48	30.38±2.59
UCAT-o	14.56±0.62	8.40±0.39	27.51±1.96
UCAT-10Po	14.20±0.64	8.29±0.46	24.95±4.61
UCAT-2o	14.91±0.67	8.51±0.42	22.96±4.41
UCAT-5P2o	15.01±0.67	8.08±0.42	22.22±0.91
UCAT-10P2o	14.89±0.59	8.11±0.49	23.07±1.10

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

En primer lugar, se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR-8400S de Shimadzu) para determinar la permanencia de los productos aplicados en la estructura porosa de la roca. La evaluación se realizó sobre polvo de roca sin tratar y tratada, correspondiente a zonas próximas a la superficie de aplicación de los productos, en modo reflexión atenuada (ATR). En la Figura 6 se muestran los espectros obtenidos.

Como se describe en párrafos anteriores, la calcarenita seleccionada está compuesta en una proporción superior al 90% por calcita (carbonato cálcico). Este dato es confirmado por el espectro infrarrojo de la roca sin tratar en el que se observan las típicas bandas asignadas a este mineral por la literatura (*Sdiri A y col., Environ Earth Sci., 61, 1275, 2010*). En concreto, los picos localizados a 1400, 870 y 712  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento asimétrico, flexión fuera del plano y flexión dentro del plano del anión  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente. Por otra parte, las bandas típicas del silicio no se detectan en el espectro de la roca sin tratar, confirmando que la proporción de cuarzo en esta roca es escasa.

Los espectros correspondientes a la roca sometida a los diferentes tratamientos muestran, en todos los casos, las tres bandas correspondientes al carbonato. Además, aparecen nuevos picos en todos los espectros, excepto en el correspondiente a la roca tratada con S290. En este caso el espectro obtenido es similar al de la piedra sin tratar, confirmando que este producto no está presente en la estructura porosa de la roca y que forma, como previamente discutido, una película superficial sobre el sustrato. El resto de espectros muestran un pico a 1072  $\text{cm}^{-1}$  asignado al estiramiento del enlace Si-O-Si, que confirma la presencia de siloxanos en las rocas tratadas con todos los productos UCA y con en el producto comercial TV100. Desde un punto de vista comparativo, la intensidad de este pico es significativamente superior en los espectros de las rocas tratadas con los productos que contienen mayor proporción de n-octilamina (UCA-2o, UCA-2o5P y UCA2o10P). Además, estos espectros muestran banda a 800, correspondientes a la flexión de Si-O-Si (*Mosquera MJ y col. Langmuir, 24, 2772, 2008*), que son prácticamente inexistentes en los otros espectros analizados (ver Figura 6). Estos datos confirman que la octilamina desempeña un papel clave en la interacción de los productos con la roca carbonatada. Otro dato de interés es la existencia de una banda adicional a la de estiramiento de Si-O-Si (1072  $\text{cm}^{-1}$ ) ya comentada, localizada a 1165  $\text{cm}^{-1}$ , que aparece sólo en los espectros de las rocas tratadas con productos que contienen n-octilamina, siendo su intensidad significativamente menor en los espectros correspondientes a la roca tratada

con productos con menor proporción de este surfactante (UCAT-o y UCAT-10Po). De acuerdo con la literatura (*Demjén Z y col., J. Colloid & Inter. Sci., 190, 427, 1997*) la presencia de esta doble banda es asociada a la formación de siloxanos de alto peso molecular y estructura abierta y ramificada. En el producto comercial TV100, se observa un único pico a  $1072\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la formación de siloxanos de bajo peso molecular y estructura cíclica. La formación de estructuras tan diferentes puede ser discutida en los siguientes términos: La formación del polímero de siloxano es ralentizada por el carbonato cálcico. Por esta razón, en el caso de la roca tratada con el producto comercial tenderá a formarse un polímero de bajo peso molecular. En las rocas que contienen productos con octilamina, ésta cataliza el proceso de polimerización y favorece la interacción entre carbonato y el siloxano, originando la formación de un polímero de alto peso molecular. Otro dato adicional que confirma esta hipótesis es la presencia, únicamente, en las rocas tratadas con los productos que contienen mayor proporción de octilamina (UCAT-2o, UCAT-5P2o y UCAT-10P2o) de dos bandas localizadas a  $2976$  y  $2893\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a la vibración asimétrica del grupo  $\text{CH}_2$  y a la vibración simétrica de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente, y que se pueden asociar a la cadena hidrocarbonada del surfactante. Estos picos confirman la existencia octilamina presente en los poros de la roca.

Por otra parte, resulta interesante resaltar el pico que aparece a  $970\text{ cm}^{-1}$ , que a priori, se podría asignar al estiramiento de Si-OH como consecuencia de adsorción de agua en la superficie de la sílice (*Mosquera MJ y col. Langmuir, 24, 2772, 2008*). De acuerdo con esta asignación, la intensidad de este pico debería ser similar en todos los espectros caracterizados. Sin embargo, sólo es visible en los espectros de las rocas tratadas con los productos con mayor proporción de octilamina, confirmando que su origen podría ser el estiramiento del enlace Si-N (*Sekine M y col. J. non-cryst. Solids, 134, 199, 1991*), como consecuencia de la interacción del nitrógeno de la octilamina con los átomos de silicio del polisiloxano formado en la estructura porosa de la roca carbonatada o bien con algún mineral que contiene silicio presente en la roca.

Finalmente, mencionar que los productos que contienen PDMS muestran una banda a  $1265\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al enlace  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ . La presencia de este enlace confirma la integración de las cadenas de PDMS en la red del gel de silicio, y en consecuencia, la efectividad del proceso de co-polimerización entre el siloxano y el PDMS cuando el proceso de polimerización ocurre en la estructura porosa de la roca carbonatada.

Para comprobar la permanencia de los productos aplicados en la estructura porosa de la roca, se determinó su porosidad, antes y después de la aplicación de los productos, mediante Porosimetría de Intrusión de Mercurio (modelo Poremaster-60 de Quantachrome Instruments). La evaluación porosimétrica se realizó en muestras de aproximadamente  $1\text{ cm}^3$  que corresponden a zonas próximas a la superficie de aplicación de los productos. La distribución de diámetro de poro de las muestras tratadas se incluye en la Figura 7 y los valores de porosidad en la Tabla 4. La roca sin tratar presenta una porosidad elevada (33%), mostrando, en una proporción del 90%, una distribución homogénea de poros en torno a  $1.5\ \mu\text{m}$ . Después de la aplicación del hidrofugante comercial, la reducción de porosidad fue escasa, como cabe esperar de un producto que forma una película superficial sobre el sustrato pétreo. Los productos UCA redujeron la porosidad de la roca en mayor proporción que el consolidante comercial TV100, excepto el producto UCAT-o que originó una reducción de porosidad similar. Desde un punto de vista comparativo, se aprecia claramente una mayor disminución de volumen poroso en la roca tratada con los productos que contienen mayor proporción de n-octilamina (UCAT-2o, UCAT5P2o y UCAT-10P2o). Estos resultados, ponen de manifiesto que la n-octilamina favorece la interacción entre el sustrato calcáreo y el producto consolidante, incrementando la cantidad de polímero de silicio presente en los poros de la roca. Esta tendencia corrobora, plenamente los datos de FTIR previamente discutidos.

La superficie de las rocas tratadas y sin tratar fue visualizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido utilizando un microscopio Sirion de FEI company con una resolución de  $1.5\text{ nm}$ . Las imágenes obtenidas se muestran

en la Figura 8. En la roca sin tratar se aprecian los cristales de calcita característicos de la roca, mientras las superficies de las muestras de roca tratadas modifican significativamente su morfología. En concreto, la superficie pétreo tratada con TV100 presenta fragmentos típicos de un gel de sílice denso y microporoso con numerosas fracturas que se producen durante su etapa de secada en la roca, similares a las observada en el gel de TV100 sintetizado en condiciones de laboratorio (ver Figura 2). La roca tratada con BS290 muestra un conjunto de agregados de siloxano. Estos dos productos comerciales no forman un recubrimiento continuo sobre la superficie pétreo y por esta razón, se aprecian claramente cristales de calcita en las imágenes obtenidas (Fotografías b y c de la Figura 8). En las rocas tratadas con productos UCA se observa un recubrimiento homogéneo, continuo y libre de fracturas que corresponde al gel de silicio formado.

La eficacia consolidante de los productos se evaluó utilizando un microtaladro, capaz de determinar la resistencia de la roca en función de la profundidad de perforación. Este microtaladro, denominado "drilling resistance measurement system (DRMS)", fué suministrado por Synth Technology. En este estudio, se emplearon brocas de 4.8 mm de diámetro con una velocidad de rotación de 600 rpm y velocidad de penetración de 10 mm/min. Los perfiles de fuerza aplicada vs. Profundidad de penetración se muestran en la Figura 9. Aunque la heterogeneidad de la roca produce variaciones en los diferentes perfiles obtenidos, se aprecia, claramente, que todos los tratamientos mejoran la resistencia mecánica de la roca. Desde un punto de vista comparativo entre tratamientos, es importante resaltar que las rocas tratadas con los productos UCAT-2o y UCAT-10P2o, ambos con la mayor proporción de octilamina, muestran los valores más altos de resistencia mecánica. Como es bien descrito en la literatura para otras rocas carbonatadas (*Ferreira AP & Delgado JJ, Cult. Her, 9, 38, 2008; Illescas JF & Mosquera MJ, J. Phys Chem C, 115, 14624, 2011*), el producto comercial TV100 presenta un escaso efecto consolidante en rocas que no contienen silicio. Como se aprecia en la Figura 9, la eficacia consolidante del producto TV100 sobre la roca carbonatada objeto de estudio es significativamente inferior que la eficacia consolidante de los productos

UCA, corroborando el papel desempeñado por la n-octilamina favoreciendo la interacción con la roca, ya comentado en párrafos precedentes.

La efectividad como hidrofugantes de los productos objeto de esta patente, 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 un equipo de videomedición modelo OCA 15plus, suministrado por Datsphysic Instruments. Mediante este método se obtuvieron ángulo estático y ángulos dinámicos de avance y retroceso. La Figura 10 muestra los valores medios de ángulos de contacto estáticos y dinámicos obtenidos. La roca sin tratar es un material hidrofílico con un reducido ángulo de contacto estático ( $28^\circ$ ), mientras que todos los tratamientos incrementan los valores de ángulo de contacto obtenidos. Desde un punto de vista comparativo, mencionar que la roca tratada con TV100 mostró valores de ángulos significativamente inferiores a las rocas tratadas con productos UCA, incluso con respecto a aquellas tratadas con productos sin PDMS. El mayor valor de los ángulos en los productos UCA sin PDMS con respecto al obtenido para TV100 se asocia a la formación sobre la superficie pétreo de una película uniforme y continua que reduce la porosidad de la roca y evita la penetración del agua líquida en mayor medida que el consolidante comercial evaluado. No obstante, es importante resaltar que sólo los productos UCA con PDMS y el hidrofugante comercial muestran ángulos de retroceso superiores a  $90^\circ$ , requisito necesario para que un producto presente propiedades hidrofugantes.

Con objeto de comprobar la eficacia hidrofugante de estos productos se realizó un ensayo de absorción de agua por capilaridad (WAC) en las rocas tratadas y en el sustrato pétreo sin tratar (*UNE-EN 1925; Natural Stone Test Methods. Determination of Water Absorption Coefficient by Capillarity; AENOR, 1999*). Los coeficientes de absorción por capilaridad obtenidos se muestran en la Tabla 5. Como era esperado, la roca sin tratar presentó un coeficiente de absorción capilar significativamente superior a los valores obtenidos en las rocas tratadas. Desde un punto de vista comparativo, los coeficientes más

bajos se obtuvieron en las rocas tratadas con el hidrofugante comercial BS290 y con el producto UCAT-10P2o (mayor proporción de PDMS y de n-octilamina). Este resultado confirma la eficacia hidrofugante de los productos UCA que contienen PDMS. El valor de coeficiente de absorción capilar más elevado correspondió al sustrato pétreo tratado con TV100 seguido, como cabría esperar, de las rocas tratadas con los productos UCA sin PDMS.

Tabla 5

Roca tratada con	WAC ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ )	Permeabilidad· $10^{-6}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
Sin tratar	$18.35 \pm 0.17$	$2.82 \pm 0.87$
TV100	$1.81 \pm 0.25$	$2.59 \pm 0.03$
BS290	$0.14 \pm 0.03$	$2.57 \pm 0.03$
UCAT-o	$0.31 \pm 0.04$	$2.62 \pm 0.18$
UCAT-10Po	$0.22 \pm 0.03$	$2.15 \pm 0.08$
UCAT-2o	$0.33 \pm 0.02$	$2.32 \pm 0.23$
UCAT-5P2o	$0.20 \pm 0.60$	$2.20 \pm 0.06$
UCAT-10P2o	$0.17 \pm 0.03$	$2.08 \pm 0.03$

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

Finalmente, se evaluaron los posibles efectos negativos que podrían inducir los tratamientos sobre el sustrato pétreo objeto de estudio. En concreto, se determinaron los cambios de permeabilidad al vapor de la roca después de la aplicación de los productos. De acuerdo con la literatura, la reducción de la permeabilidad originada por el tratamiento debe ser inferior al 50% con objeto de permitir la evaporación del agua que puede alcanzar el edificio por otras vías, como por ejemplo a través del subsuelo. Todos los tratamientos produjeron reducciones en la permeabilidad inferiores al 50%, presentando las menores reducciones las rocas tratadas con los dos productos comerciales y con el consolidante UCAT-o. La reducción más elevada de permeabilidad (26%) corresponde a la roca tratada con el producto UCAT-10P2o. Estos resultados ponen de manifiesto que existe una relación directa entre la

reducción de porosidad experimentada por la roca después del tratamiento (ver Tabla 4) y su valor de permeabilidad al vapor. Como es lógico, la presencia de producto consolidante o hidrofugante en los poros de la roca reduce la transferencia de vapor de agua a través de estos poros.

- 5 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 experimentada por la roca después de los tratamientos fue cuantificada mediante el parámetro diferencia de color total,  $\Delta E^*$  (Berns R.S., 2000 *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*. Wiley and Sons, Wiley-Interscience Eds. New York, USA) de acuerdo con la siguiente ecuación:

- 10 
$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$
 donde L\*, a\* y b\* son la luminosidad (0 para negro y 100 para blanco), componente rojo-verde (positivo para rojo y negativo para verde) y componente amarillo-azul (positivo para amarillo y negativo para azul), respectivamente. En la Tabla 6 se reúnen los valores de los parámetros cromáticos obtenidos y de la diferencia de color total ( $\Delta E^*$ ).

20 Tabla 6

Roca tratada con	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
Sin tratar	86.43±1.79	0.63±0.12	9.93±1.72	-
TV100	84.91±1.63	0.61±0.16	11.00±1.75	2.51
BS290	82.70±1.43	0.92±0.18	13.21±1.37	5.05
UCAT-o	88.93±1.38	0.45±0.19	8.39±1.40	2.29
UCAT-10P2o	84.59±1.22	0.74±0.18	11.52±1.28	2.69
UCAT-2o	80.30±1.84	1.17±0.21	13.76±1.13	7.28
UCAT-5P2o	80.16±1.98	1.11±0.21	14.05±1.13	7.58
UCAT-10P2o	79.07±1.04	1.28±0.26	13.22±1.36	8.18

Datos corresponden a valores medios y sus correspondientes desviaciones estándares.

Los valores más altos de  $\Delta E^*$  se obtuvieron para las rocas tratadas con los productos UCA con mayor proporción de n-octilamina (UCAT-2o, UCAT-5P20 y UCAT-10P2o, seguidos del correspondiente a la roca tratada con el hidrofugante comercial BS290. El incremento mayor de todos los parámetros cromáticos que se utilizan para calcular la variación de color total correspondió al valor de  $b^*$ , que se incrementa como consecuencia del ligero amarilleo de la roca después de ser sometida a estos tratamientos. Este cambio de color, en el caso de las muestras tratadas con los productos UCA, podría ser originado por la formación de enlaces Si-N, como se constata en el espectro infrarrojo de muestras de roca tratada con los mencionados productos y discutida en párrafos anteriores.

### EJEMPLO 3

El material compuesto coloide/polímero UCAT-2o2s, cuya síntesis y caracterización se describe en el ejemplo 1 de esta memoria, se aplicó sobre una roca dolomítica con objeto de evaluar su eficacia como consolidante. De acuerdo con la literatura (*Wu, YL y col., Appl. Surf. Sci., 25, 6952, 2008*), las partículas coloidales pueden actuar como refuerzo, incrementando la resistencia mecánica del material.

En lo que concierne a la roca seleccionada, se trata de un material arenizado superficialmente, con reducida resistencia a la alteración y a priori desechable, que se obtiene en las canteras de extracción de un mármol dolomítico denominado comercialmente "Amarillo Triana", muy popular en el sector de la piedra natural por su atractiva textura y elevada resistencia mecánica. El gran inconveniente de este material es su gran heterogeneidad en cuanto a propiedades mecánicas que obligan a desechar una parte importante del material extraído en la propia cantera. Por tanto, un objetivo clave para las empresas del sector es diseñar un tratamiento consolidante capaz de transformar la dolomía arenizada en un material con propiedades mecánicas aceptables para su aplicación como material de construcción. Además, es importante resaltar que los consolidantes comerciales ejercen un escaso efecto en este tipo de roca no silíceo compuesta prácticamente en su totalidad de

dolomita (94%) y por tanto, no existe actualmente ningún producto en el mercado capaz de consolidar la roca citada.

El mencionado composite fue aplicado por pulverización a presión (1.5 bar) sobre prismas con dimensiones 4X4X2 cm de la dolomía objeto de estudio durante un periodo de 25 segundos. Con objeto de establecer un estudio comparativo el producto consolidante sin partículas sintetizado en nuestro laboratorio (UCAT-2o) y el consolidante comercial Tegovakon V100 fueron aplicados sobre este sustrato pétreo utilizando el mismo procedimiento. Los datos de consumo y materia seca se reúnen en la Tabla 7. Los valores obtenidos para esta roca resultaron significativamente inferiores a los obtenidos para la calcarenita Santa Pudía, descritos en el ejemplo anterior, porque la porosidad de Amarillo Triana es también inferior (en torno a un 5%). Desde un punto de vista comparativo, el consumo y residuo de TV100 es menor al obtenido para los productos UCA. La presencia de grandes fisuras en la superficie de la roca podría favorecer la rápida evaporación del producto TV100 que debe, además, presentar escasa afinidad por las rocas carbonatadas de acuerdo con la literatura y con los resultados presentados en el ejemplo 2. El incremento significativo de consumo y materia seca en los productos UCA pone de manifiesto la existencia de una mayor afinidad entre esta roca y los productos sintetizados en nuestro laboratorio.

Tabla 7

Roca tratada con	Absorción (%p/p)	Materia seca (%p/p)	Dureza Vickers (Kp/mm <sup>2</sup> )	Velocidad US (Km/s)	Permeabilidad ·10 <sup>-7</sup> (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	ΔE*
Sin tratar	---	---	86.22±12.91	1.25±0.24	11.6±0.01	---
TV100	0.13±0.03	0.09±0.01	89.67±8.47	1.97±0.28	9.84±0.02	7.02±0.70
UCAT-2o	0.55±0.08	0.39±0.09	133.50±8.08	2.48±0.28	8.09±0.00	3.75±1.80
UCAT-2o2s	0.47±0.03	0.35±0.03	141.93±6.86	3.12±0.33	0.97±	10.62±1.78

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

La evaluación de la eficacia consolidante mediante el microtaladro (DRMS), empleado en el ejemplo anterior, no fue posible en esta roca debido a su elevada heterogeneidad que dificulta la obtención de perfiles homogéneos entre muestras. Por esta razón, se utilizaron los siguientes métodos para

realizar esta evaluación: (1) medida de dureza Vickers; (2) Determinación de la velocidad de propagación de ultrasonidos.

La determinación de la dureza Vickers, que permitió evaluar los cambios experimentados en la dureza superficial de la roca después de los tratamientos, se realizó utilizando un durómetro modelo RB-2/200 de Universal Centaur. La carga aplicada fue 30 Kg durante 30 segundos, con un tiempo de precarga de 15 segundos. La dureza Vickers (VH) fue calculada según la siguiente ecuación:

$$VH = \frac{1.8544 \cdot W}{d^2}$$
 donde W es la carga sobre el área de indentación y d la longitud de la diagonal de dicha área.

Las muestras tratadas con TV100 no mostraron, prácticamente, incremento en su dureza superficial mientras que las rocas tratadas con productos UCA presentaron un aumento de dureza significativo, siendo este incremento ligeramente superior para los sustratos pétreos tratados con el composite (ver Tabla 7). Estos resultados permiten corroborar la existencia de una escasa interacción entre esta roca y el consolidante TV100, mientras los productos UCA interactúan con el sustrato y además resultan efectivos.

En segundo lugar, se midieron cambios en la velocidad de propagación de ultrasonidos utilizando una sonda BP-5 de Ultratest GmbH y realizando el ensayo de acuerdo con una norma *UNE:EN 14579:2005 (Natural Stone Methods. Determination of Sound Speed Propagation)*. Esta metodología permite evaluar la presencia de consolidante en los poros de la roca porque la velocidad de propagación de los ultrasonidos es inferior a través de los espacios vacíos (poros de la roca) que a través del producto consolidante (sólido) que rellena sus poros. En cuanto a los resultados obtenidos (ver Tabla 7), la velocidad de propagación de la roca se incrementa después de todos los tratamientos por la presencia de residuo de los productos relleno los poros de la roca. Como era esperado, la velocidad de propagación en las rocas tratadas con los productos UCA es significativamente superior que la correspondiente al sustrato pétreo tratado con TV100, confirmando la mayor afinidad de los productos UCA por la dolomía evaluada. Finalmente, mencionar

que el mayor incremento en la velocidad de propagación se produce después del tratamiento con el material compuesto. Estos resultados ponen de manifiesto que el composite, además de mejorar la resistencia mecánica superficial de la roca, resulta más eficaz que el producto sin partículas relleno los poros de su estructura porosa.

Con objeto de confirmar el efecto consolidante de estos productos se determinó el incremento en durabilidad de la roca después de los tratamientos. En concreto, se realizó un ensayo de cristalización de sales de acuerdo con la norma UNE-EN 12370 (*Natural Stone Methods. Determination of Resistance to Salt Crystallization*). La Figura 11 muestra los datos de variación de peso experimentado por las probetas después de 30 ciclos de humectación-secado. Además, en la misma Figura, se incluyen fotografías de las probetas antes y después de ser sometidas a este ensayo. En el caso de la roca sin tratar, después de 30 ciclos de exposición, se observan numerosas fracturas y una significativa arenización en la roca. La variación de masa de la muestra experimenta, durante los primeros ciclos, un incremento asociado a la formación de eflorescencias salinas en la superficie y en los poros de la roca. En el ciclo 9 se produce la fractura de la probeta que origina pérdida de material y en consecuencia, una reducción significativa del peso de la probeta. La roca tratada con TV100 muestra un ligero incremento de peso debido a la formación de eflorescencias, que son claramente observadas en la probeta después de 15 ciclos. En el ciclo 25, se produce la fractura de la roca, originándose una significativa pérdida de peso, como aparece reflejada en la gráfica. En lo que concierne a la roca tratada con los productos UCA, no se aprecian cambios significativos en su peso, ni formación de eflorescencias salinas en su superficie, en ninguno de las muestras tratadas con los dos productos evaluados. Estos resultados ponen de manifiesto que los dos productos UCA son capaces de incrementar la resistencia de la roca, aumentando su durabilidad, mientras que el consolidante comercial no consigue el mencionado efecto.

Finalmente, se determinaron posibles efectos negativos inducidos por los tratamientos. En concreto, se midió la permeabilidad al vapor y el cambio de color experimentado por la roca (ver Tabla 7). Ninguno de los productos aplicados produjo sobre la roca reducciones de permeabilidad superiores al 30%, correspondiendo la mayor reducción a la roca tratada con el producto sin partículas y el menor valor al sustrato tratado con TV100.

En cuanto al cambio de color inducido por los tratamientos, se observa que el producto UCA sin partículas mostró el menor cambio, en torno a 3 y por tanto, no perceptible al ojo humano, mientras la roca tratada con los otros productos experimenta un cambio de color superior.

#### **EJEMPLO 4**

El material compuesto coloide/polímero UCAT-10P205S, caracterizado en el ejemplo 1 de esta memoria, fue aplicado sobre un sustrato pétreo con objeto de evaluar su capacidad como superhidrofugante. Este producto contiene TES40, PDMS con OH terminales y partículas de sílice coloidal con un diámetro medio de partículas de 40 nm.

La roca seleccionada está constituida por cuarzo como fase mineral principal, filosilicatos en menor proporción, e indicios de turmalina. Se trata de una roca compacta con una reducida porosidad al mercurio, en torno al 3%. Debido a la escasa porosidad de la roca y con objeto de evitar una elevada evaporación del producto, éste se aplicó por rodillo, realizándose tres aplicaciones sobre cubos de 4 cm de arista. Con objeto de establecer comparaciones, el producto consolidante/ hidrofugante sin partículas sintetizado en nuestro laboratorio (UCAT-10P2o) y el hidrofugante comercial Silres BS290 (BS290) fueron también aplicados sobre este sustrato pétreo utilizando el mismo procedimiento.

Los datos de consumo y materia seca se reúnen en la tabla 8. Por tratarse de una roca de reducida porosidad, los valores de consumo y residuo son significativamente inferiores a los obtenidos para otras rocas evaluadas en ejemplos anteriores. El BS290 muestra un consumo superior que los productos

UCA, que podría ser asociado con su menor viscosidad debido a que aplica diluido en un disolvente orgánico. Los porcentajes en materia seca de los tres productos resultaron muy similares porque el disolvente del producto comercial se evaporó completamente durante la fase de secado, mientras en los productos UCA (aplicados sin disolvente) el residuo obtenido fue igual al consumo.

Tabla 8

Roca tratada con	Consumo (%p/p)	Materia seca (%p/p)	Estático (°)	Avance (°)	Retroceso (°)	Histéresis (°)
Sin tratar	---	---	34±8.0	---	---	---
BS290	0.27±0.03	0.09±0.01	108±3.1	118±4.0	100±1.7	18±2.6
UCAT-10P2o	0.10±0.01	0.10±0.01	117±9.1	123±4.1	108±1.7	15±1.8
UCAT-10P2o5S	0.08±0.02	0.08±0.01	138±5.0	149±1.0	136±1.4	13±0.6

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

La efectividad hidrofugante de los productos se evaluó mediante medida de ángulos de contacto estáticos y ángulos dinámicos de avance y retroceso, utilizando el equipo de videomedición descrito en el ejemplo 2 de la memoria. La Tabla 8 muestra valores medios de los ángulos de contacto estáticos y dinámicos obtenidos. En la Figura 12 se representan los valores de los valores medios de estos ángulos y se incluyen sus fotografías. La roca sin tratar es un material hidrofílico con un reducido ángulo de contacto estático (34°), mientras que todos los tratamientos incrementan, significativamente, su valor. Los ángulos de retroceso fueron, después de los tres tratamientos, superiores a 90° demostrando el carácter hidrófobo de las tres superficies tratadas. Desde un punto de vista comparativo, mencionar que el sustrato tratado con el hidrofugante comercial mostró los ángulos más bajos, mientras la roca tratada con el producto UCA con partículas presentó los valores más elevados. Los elevados valores que presentan la roca tratada con los dos productos UCA son consecuencia de la presencia de PDMS integrado en la red de silicio. Este componente orgánico reduce la energía superficial de ambos materiales, convirtiéndolos en hidrófobos. En la literatura aparecen diferentes ejemplos de un comportamiento similar en geles híbridos que contienen PDMS (*Wu YL y col. Applied Surf. Sci. 254, 6952, 2008; Illescas JF & Mosquera MJ, J. Phys.*

*Chem. C*, 115, 14624, 2011, entre otros). En el caso de la roca tratada con el material que contiene partículas de silicio (UCAT-10P2o5S), los valores de los ángulos fueron superiores a los obtenidos para el producto sin partículas (UCAT-10P2o) porque las partículas integradas en el gel incrementan la rugosidad superficial de la roca. Como se evidencia en numerosos trabajos previos (McCarthy TJ y col. *Langmuir*, 15, 3395, 1999, por ejemplo), la combinación de rugosidad y reducción de energía superficial producen superficies con elevados ángulos de contacto en torno a 150°, definiéndose este tipo de materiales como superhidrofugantes. Además, esta combinación reduce diferencias entre ángulo de contacto de avance y retroceso, parámetro que controla el movimiento de la gota y en consecuencia el fenómeno de repelencia (Gao L & McCarthy TJ, *Langmuir*, 22, 5998, 2006). Teniendo en cuenta que la fuerza requerida para mover una gota en una superficie es proporcional a  $\gamma_{LV}(\cos\theta_R - \cos\theta_A)$  donde  $\gamma$  es la tensión superficial del agua en el aire,  $\theta_R$  es el ángulo de contacto de retroceso y  $\theta_A$  es el ángulo de avance. Por tanto, cuando menor es la histéresis más fácilmente se desliza la gota en dicha superficie. Para nuestros productos se observa claramente que la adición de partículas coloidales al sol de partida origina un aumento en el valor de ángulos de contacto estáticos y dinámicos obtenidos y también una reducción en la histéresis (ver Figura 12).

Con objeto de evaluar el efecto de la rugosidad sobre los ángulos obtenidos, se caracterizó la rugosidad superficial de los sustratos pétreos tratados con los productos UCA utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), suministrado por Nanotec Electrónica S.L. El área de evaluación fue 2.5X2.5  $\mu\text{m}$ , realizándose en modo contacto. Además, se visualizaron estas superficies pétreas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) descrito en el ejemplo 2. En la Figura 13 se muestran las imágenes de AFM y de SEM obtenidas para las dos superficies objeto de estudio. En dichas imágenes apreciamos claras diferencias entre la morfología de las dos superficies estudiadas. Se observa, claramente, que la adición de partículas coloidales de 50 nm al sol crea, sobre la superficie pétreo, un material formado por partículas de tamaño uniforme con distancias interparticulares homogéneas (en torno a

- 100 nm). En la Figura 13 se muestra un esquema del posible comportamiento de una gota de agua sobre esta superficie; la gota se mantiene sobre los picos rugosos, incrementándose el valor del ángulo de contacto y favoreciendo su movilidad (reducida histéresis). En el caso de la superficie tratada con el gel sin partículas, las imágenes de AFM y SEM ponen de manifiesto la formación de una superficie con una rugosidad heterogénea con distancias entre crestas de rugosidad muy superiores (en torno a 500 nm). En este caso, el agua penetra es capaz de penetrar en los valles de rugosidad reduciendo el valor del ángulo de contacto y dificultando el movimiento de la gota (aumento de histéresis).
- 5
- 10 Con objeto de comprobar la eficacia hidrofugante de estas superficies se realizó un ensayo de absorción capilar de agua según la metodología descrita en el ejemplo 2. Los coeficientes de absorción capilar obtenidos se muestran en la Tabla 9. La roca sin tratar mostró un valor de coeficiente bajo como consecuencia de su reducida porosidad. Los tres productos redujeron dicho
- 15 coeficiente hasta valores prácticamente de cero, confirmando el efecto hidrofugante inducido en la roca después de su aplicación. Desde un punto de vista comparativo, no se observaron diferencias entre tratamientos.

Tabla 9

Roca tratada con	WAC ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ )	$\Delta E^*$
Sin tratar	$0.174 \pm 0,015$	---
BS290	$0.006 \pm 0.001$	$2.8 \pm 0.4$
UCAT-10P2o	$0.005 \pm 0,001$	$1.5 \pm 0.2$
UCAT-10P2o5S	$0.005 \pm 0.001$	$3.1 \pm 0.2$

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

Finalmente, se evaluaron los posibles cambios de color en la roca después de la aplicación de los productos, utilizando el espectrofotómetro colorímetro descrito en el ejemplo 2. Los valores del parámetro cambio de color ( $\Delta E^*$ )

fueron bajos, siendo inferiores o iguales a 3 (valor por encima del cual el cambio de color es susceptible al ojo humano).

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

Los productos objeto de la presente invención presentan aplicación como tratamientos de protección y/o restauración en rocas y otros materiales de construcción de naturaleza porosa. En concreto, el nuevo producto, que no contiene ningún disolvente orgánico en su composición, es capaz de  
10 incrementar la resistencia mecánica y la dureza de cualquier sustrato pétreo o material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo los materiales carbonatados que no contienen silicio en su composición. El producto se puede aplicar "in situ" en el propio edificio, mediante pulverización, brocha o cualquier otro procedimiento, ocurriendo su polimerización de forma espontánea y sin  
15 necesidad de ningún tratamiento adicional de calentamiento, extracción o vacío.

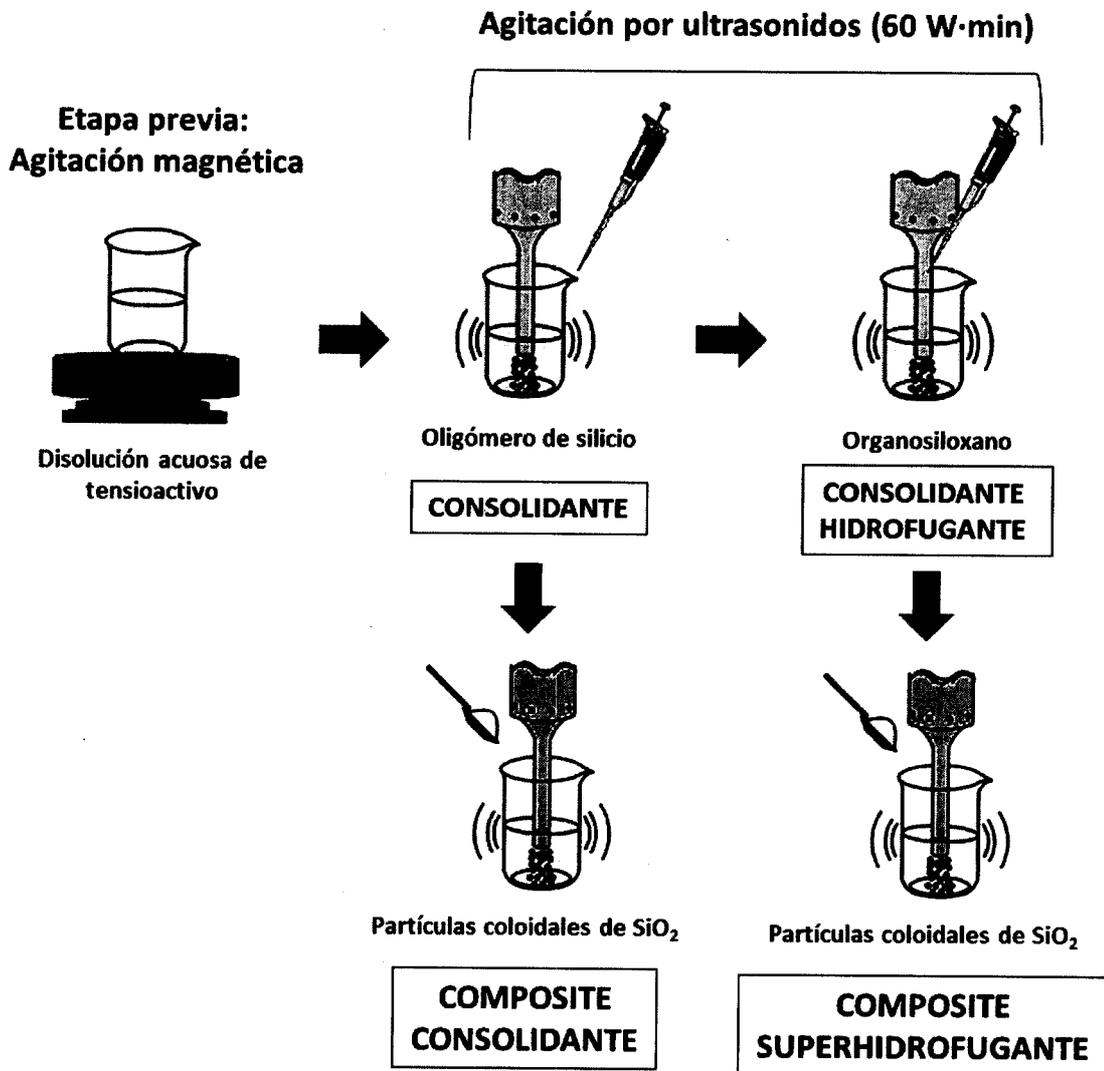
La adición de un compuesto orgánico al sol dota a este producto de propiedades adicionales de hidrofugación y resistencia al manchado. Además, la adición de partículas de silicio coloidal al sol incrementa su resistencia  
20 mecánica e incluso, puede dotar al material de propiedades superhidrofugantes.

## REIVINDICACIONES

1. Producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, que consiste en un sol (solución coloidal) estable compuesto por:  
5  
  - Un oligómero de silicio o polisiloxano de bajo peso molecular.
  - Una disolución acuosa de un tensioactivo no iónico con una concentración superior a su concentración micelar crítica, donde la proporción del tensioactivo en el sol debe ser igual o superior a aquella que permita la gelificación espontánea del producto por su simple exposición a la  
10 humedad ambiental y el porcentaje de agua en la mezcla debe ser inferior a aquel que exceda su solubilidad y que por tanto, origine la separación de fases de los componentes.
2. Producto según reivindicación 1, donde el precursor polimérico es una  
15 mezcla de monómeros y oligómeros de silicio.
3. Producto según reivindicación 1, donde el tensioactivo no iónico es n-octilamina.
4. Producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen  
20 silicio en su composición, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se añaden partículas de sílice coloidal en el proceso de síntesis.
5. Producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque  
25 se añade un organosiloxano en el proceso de síntesis.
6. Producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, según reivindicaciones 1, 2, 3 y 5, caracterizado porque se añaden partículas de sílice coloidal en el proceso de síntesis.

7. Producto según reivindicaciones 5 y 6 dónde el organosiloxano es polidimetilsiloxano con grupos OH terminales.
8. Producto según reivindicación 4 dónde las partículas de sílice coloidal poseen un diámetro medio de 12 nm.
- 5 9. Producto según reivindicación 6, dónde las partículas de sílice coloidal poseen un diámetro medio de 40 nm.
- 10 10. Procedimiento de obtención de un producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, según reivindicaciones 1 a 3, que consiste en mezclar los oligómeros y monómeros de silicio y la disolución acuosa de n-octilamina mediante agitación por ultrasonidos.
- 15 11. Procedimiento de obtención del producto para rocas y otros materiales de construcción, según reivindicación 8 que consiste en mezclar los oligómeros y monómeros de silicio, la disolución acuosa de n-octilamina y las partículas de silicio coloidal de 12 nm de diámetro medio mediante agitación por ultrasonidos.
- 20 12. Procedimiento de obtención del producto para rocas y otros materiales de construcción, según reivindicación 7, que consiste en mezclar los oligómeros y monómeros de silicio, la disolución acuosa de n-octilamina y el polidimetilsiloxano mediante agitación por ultrasonidos.
- 25 13. Procedimiento de obtención del producto para rocas y otros materiales de construcción, según reivindicaciones 7 y 9 que consiste en mezclar los oligómeros y monómeros de silicio, la disolución acuosa de n-octilamina, el polidimetilsiloxano y las partículas de sílice coloidal de 40 nm mediante agitación por ultrasonidos.
- 30 14. Procedimiento de obtención de los productos consolidante, consolidante/hidrofugante y superhidrofugante, según reivindicaciones 1 a 13, en que la relación molar de n-octilamina/oligómero de silicio debe ser igual o superior a 0.2/100 mmoles.

15. Procedimiento de obtención de los productos consolidante, consolidante/hidrofugante y superhidrofugante, según reivindicaciones 1 a 13, en que la que la relación molar de agua/oligómero de silicio debe ser igual o inferior a 2.4/100 mmoles.
- 5 16. Procedimiento de obtención del producto consolidante, según reivindicación 11, en el que se añaden partículas de sílice coloidal de 12 nm de diámetro medio en una proporción entre 2 y 3%p/v respecto al volumen del resto de componentes del sol.
- 10 17. Procedimiento de obtención del producto hidrofugante, según reivindicación 12, en el que se añaden el organoxiloxano en una proporción superior al 10% del volumen total del sol.
- 15 18. Procedimiento de obtención del producto superhidrofugante, según reivindicación 13, en el que se añaden partículas de sílice coloidal de 40 nm de diámetro medio en una proporción entre 4 y 5%p/v respecto al volumen del resto de componentes del sol.
19. Uso del producto, según reivindicación 16, para la consolidación de rocas y otros materiales de construcción.
20. Uso del producto, según reivindicación 17, para la consolidación/hidrofugación de rocas y otros materiales de construcción.
- 20 21. Uso del producto, según reivindicación 18, para la superhidrofugación de rocas y otros materiales de construcción.



**FIGURA 1**

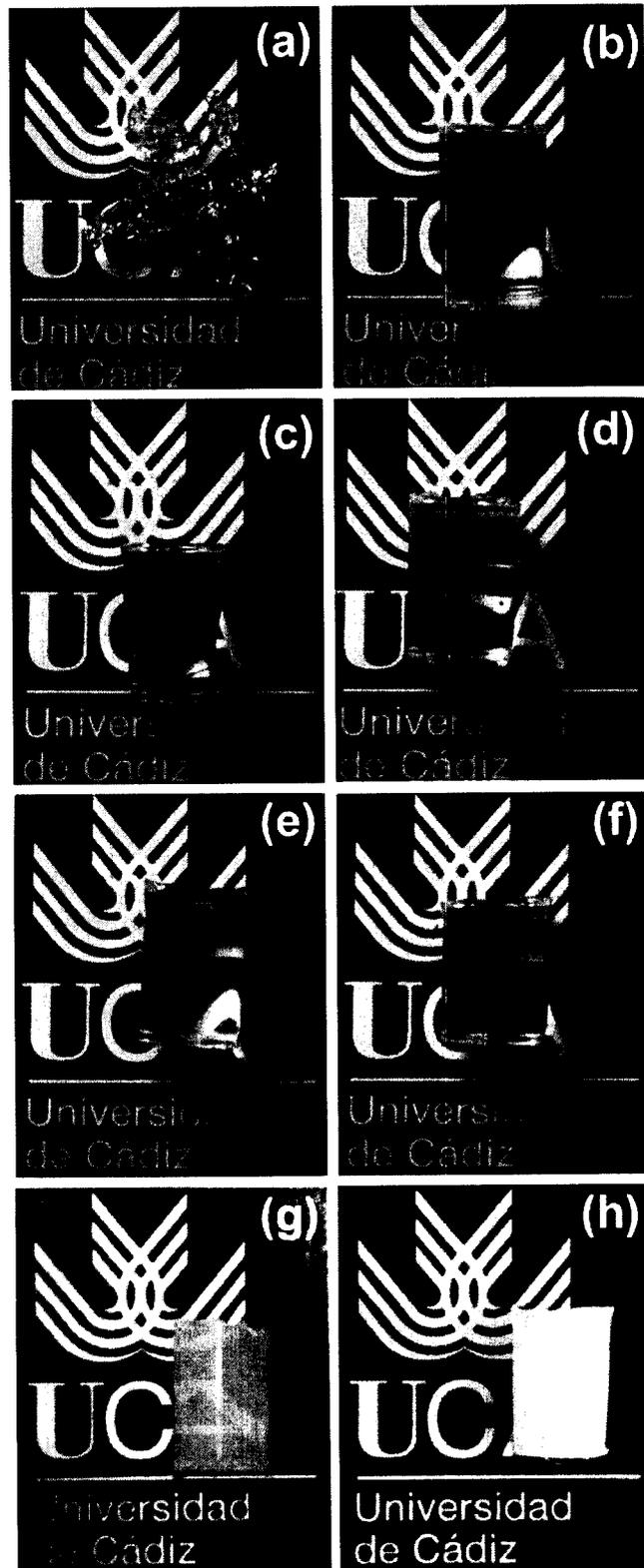
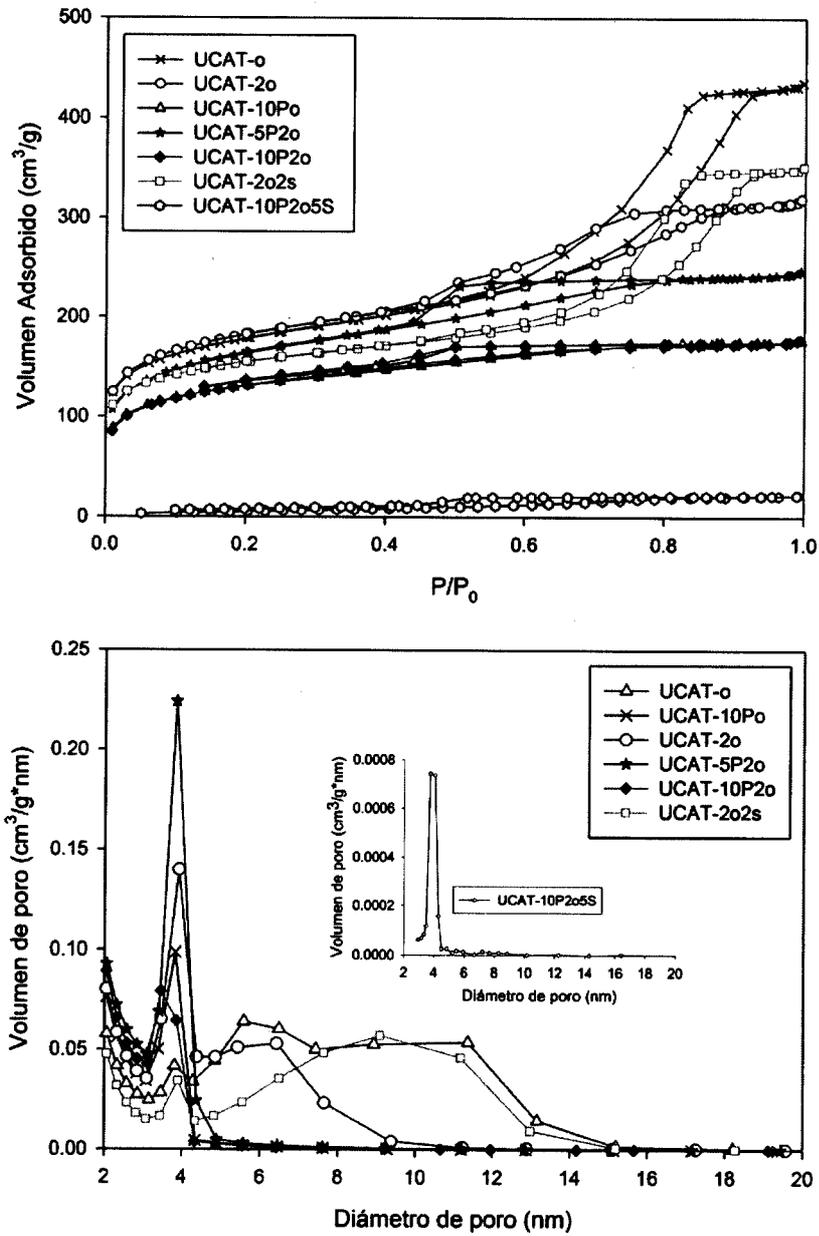
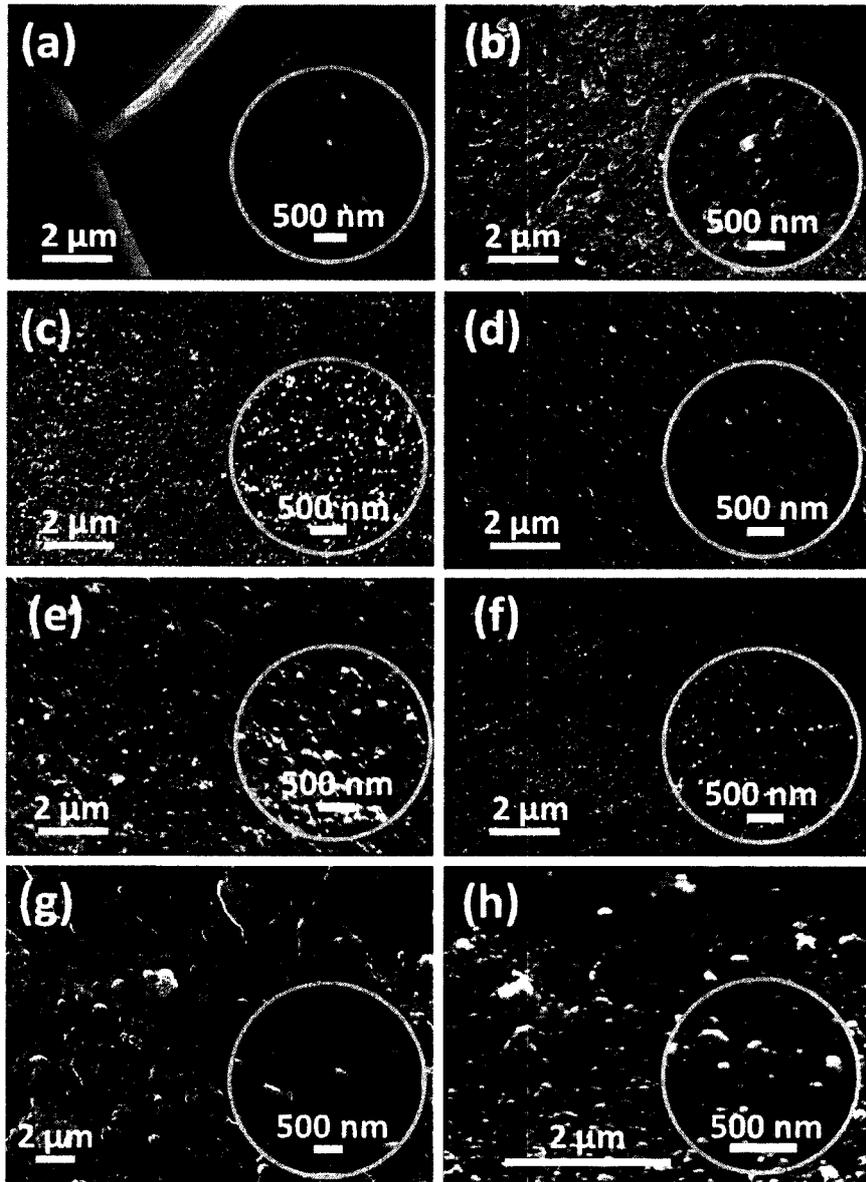


FIGURA 2



**FIGURA 3**



**FIGURA 4**

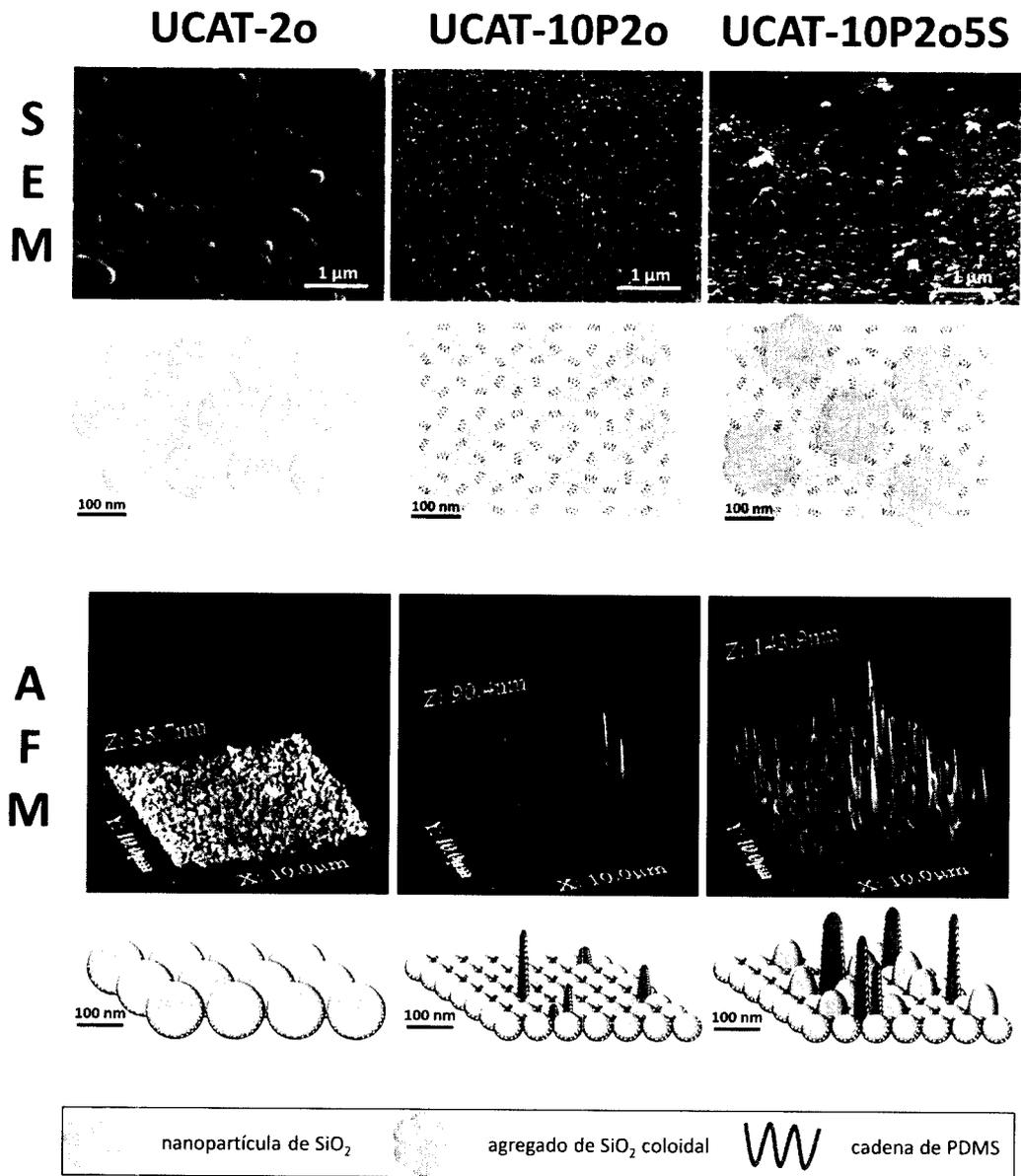


FIGURA 5

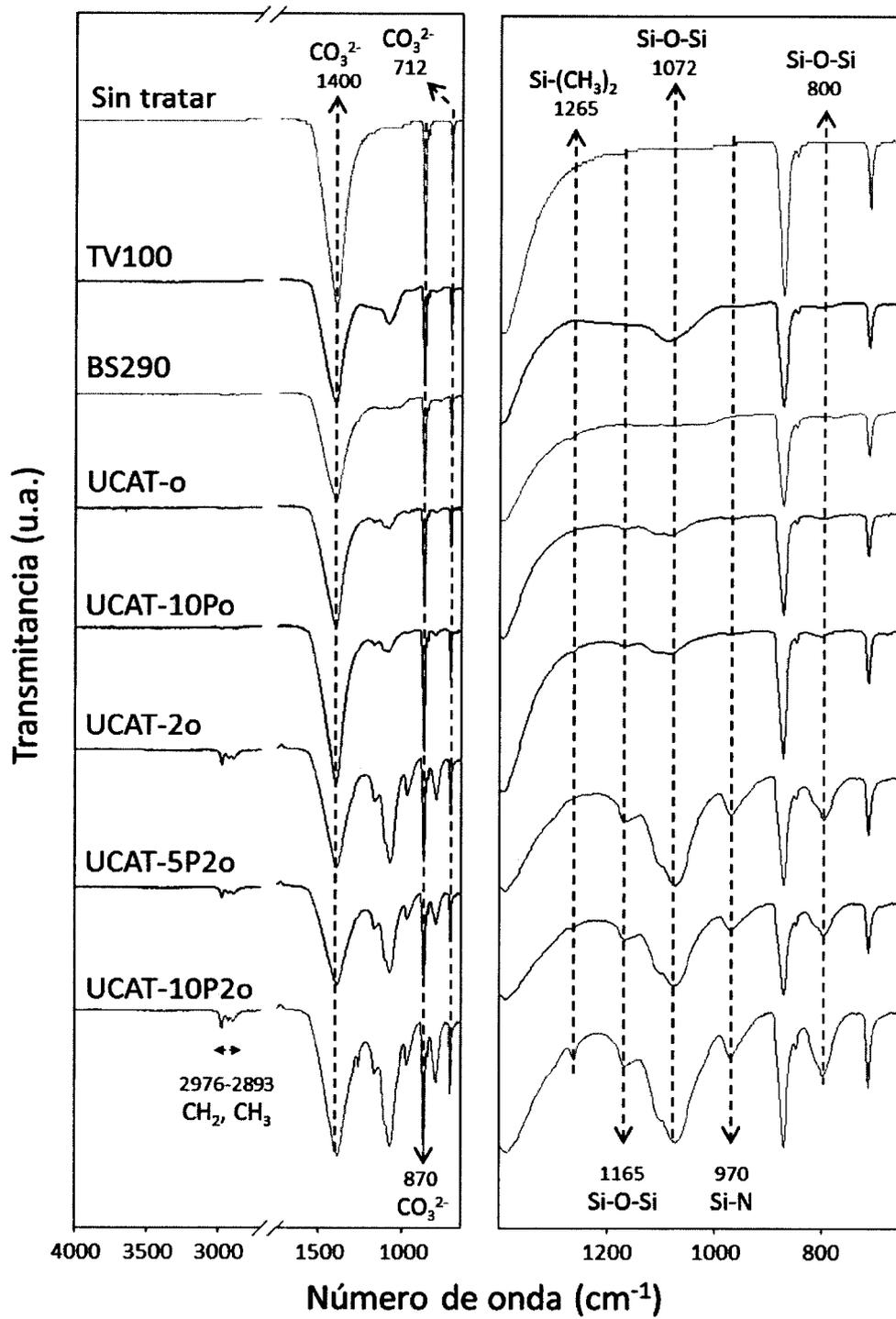
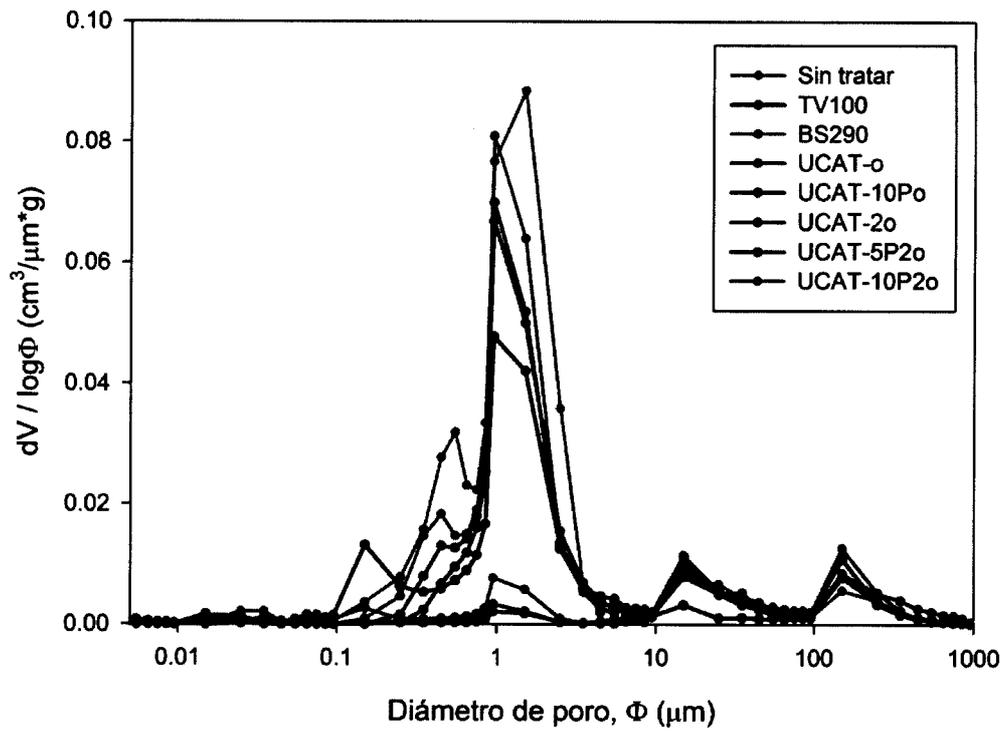
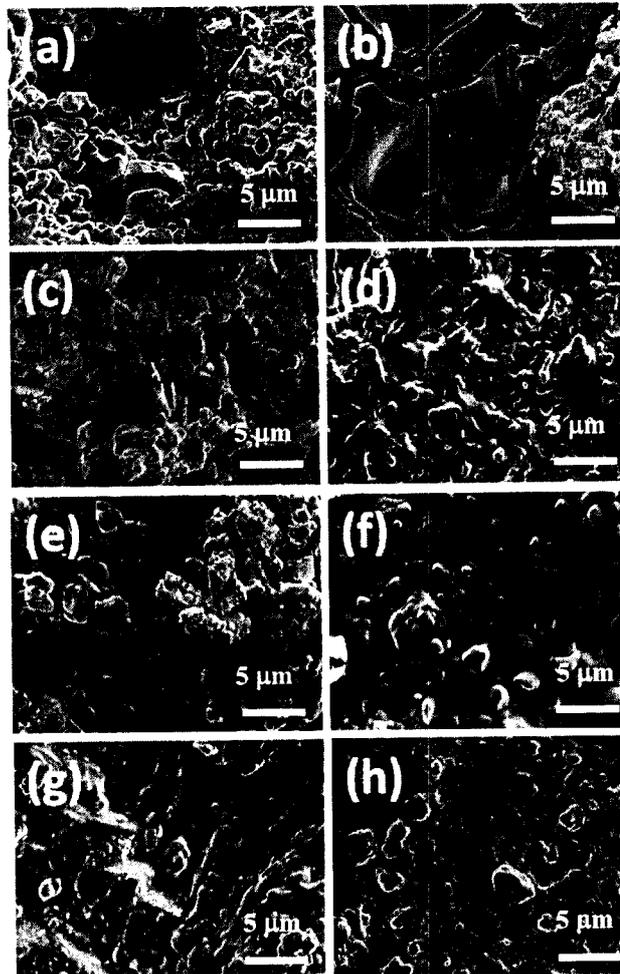


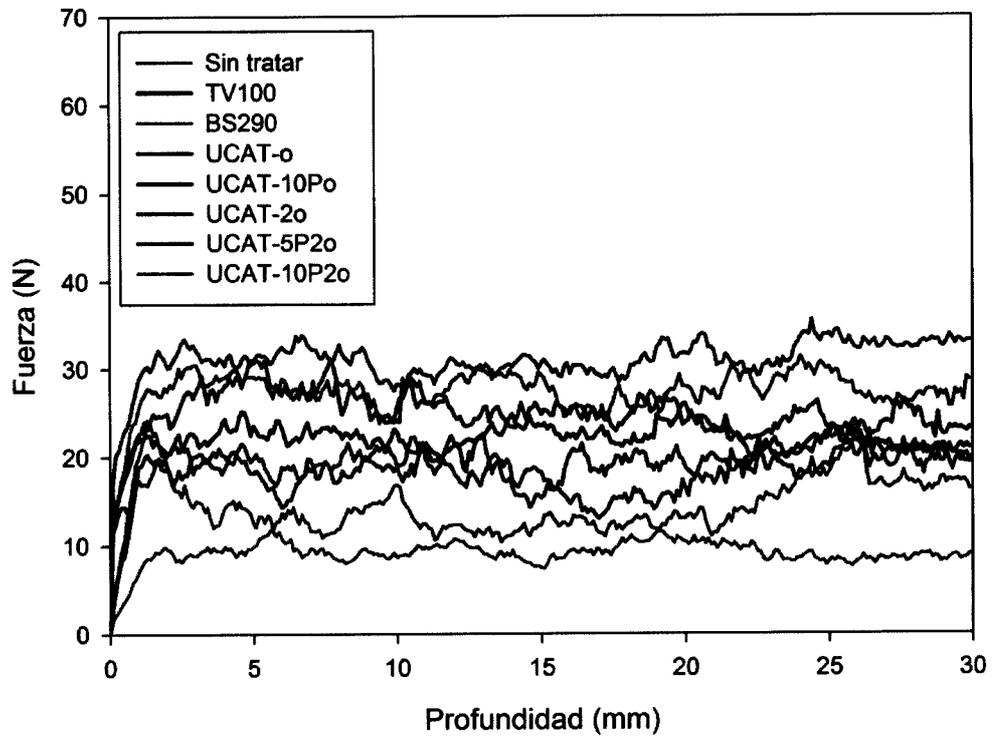
FIGURA 6



**FIGURA 7**



**FIGURA 8**



**FIGURA 9**

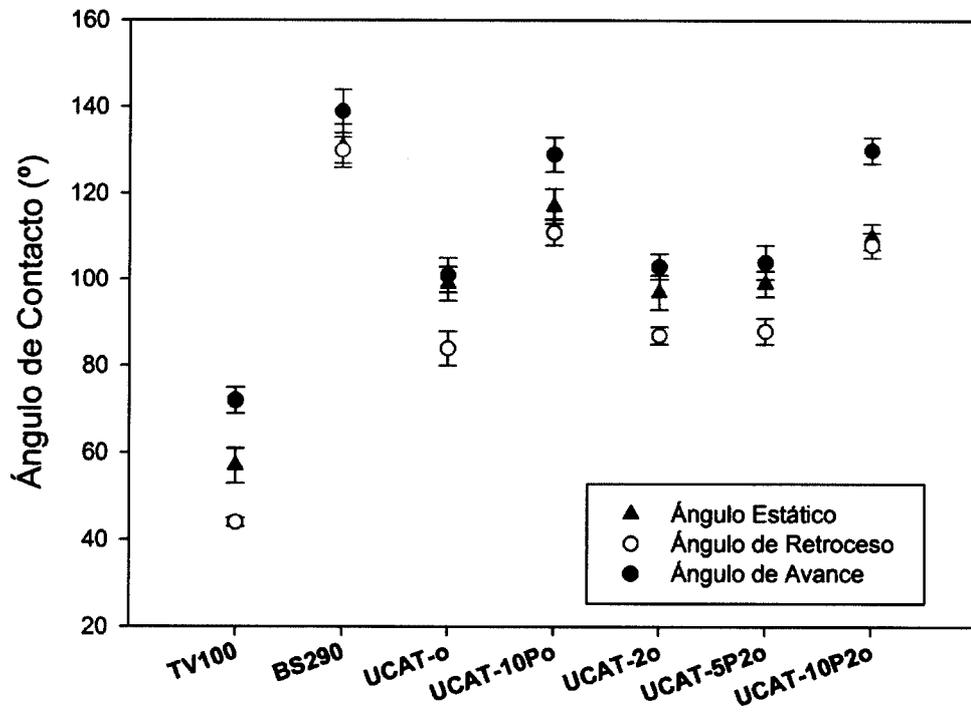


FIGURA 10

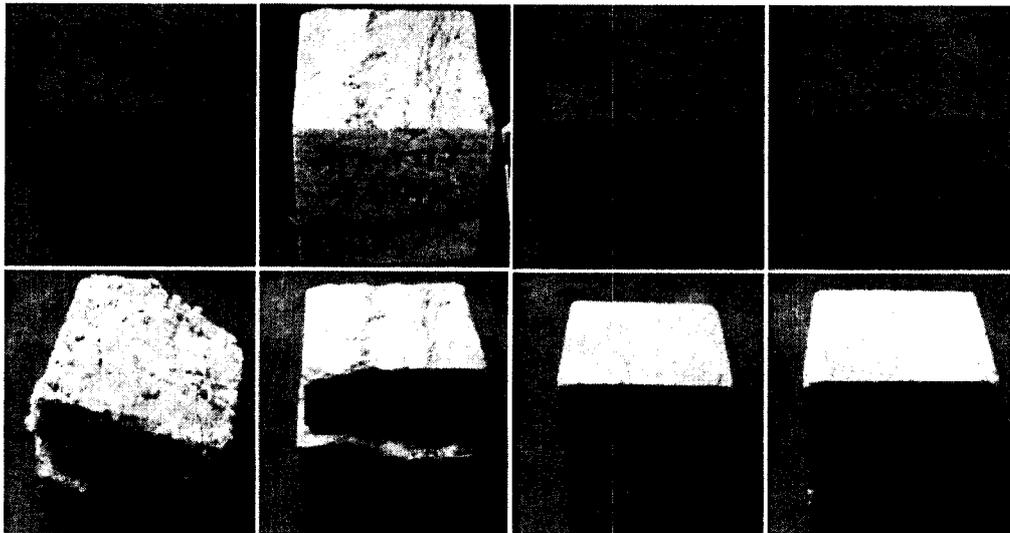
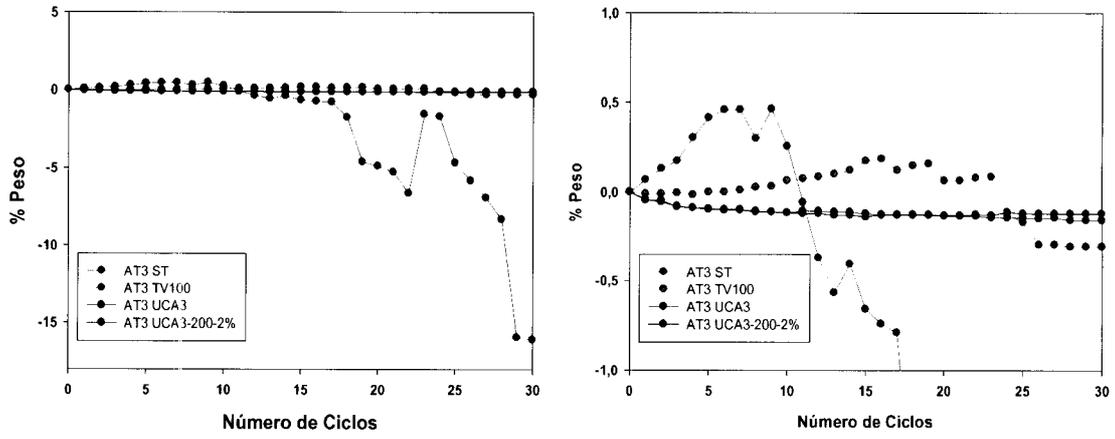


FIGURA 11

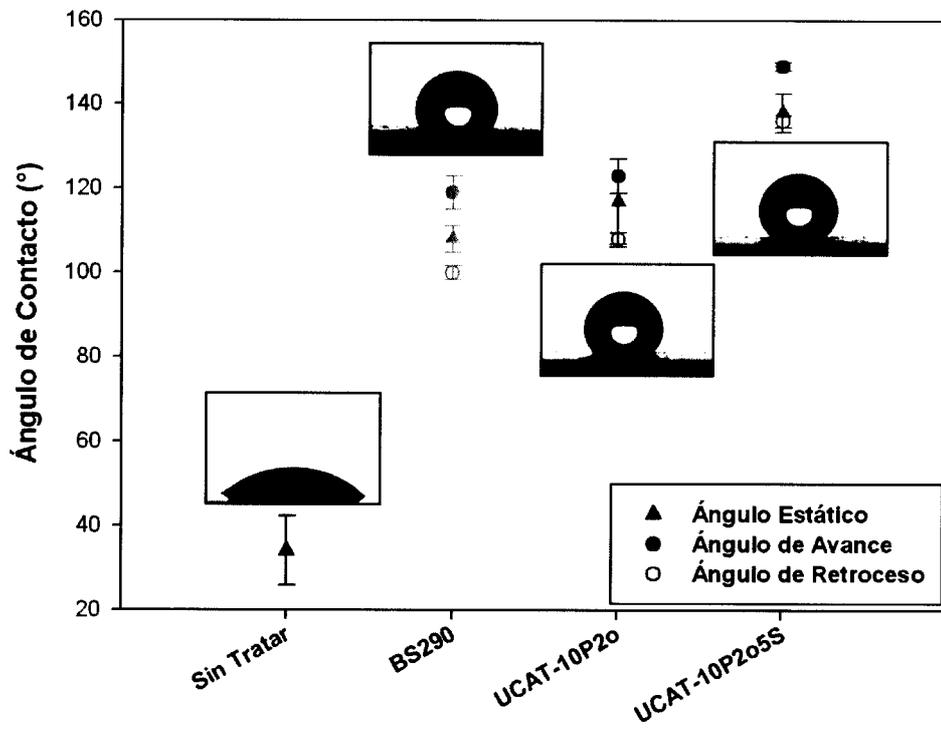


FIGURA 12

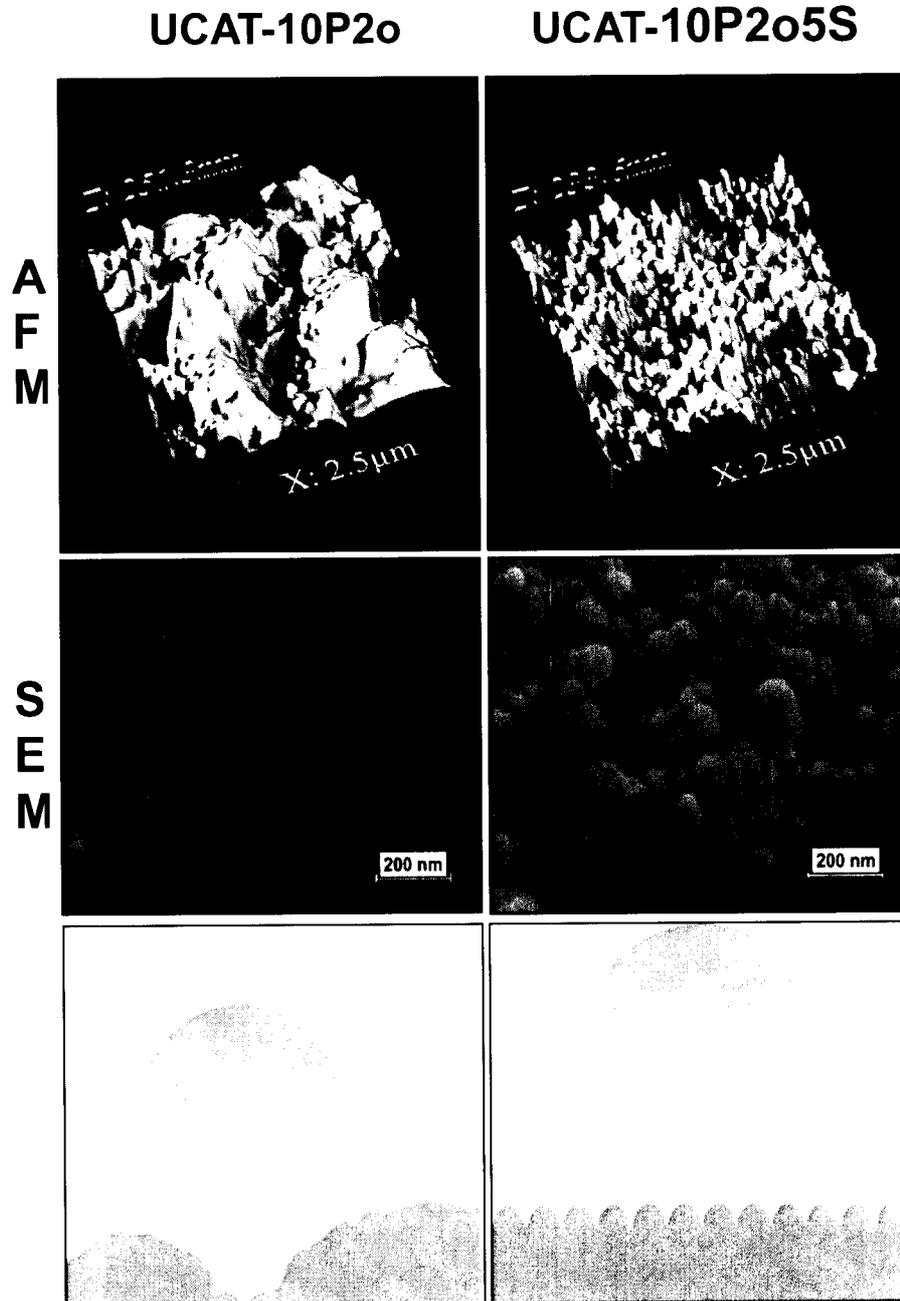


FIGURA 13



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200152

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.02.2012

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
A	ES 2319715 A1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ) 11.05.2009, Todo el documento.	1
A	ES 2265298 B1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ) 16.12.2007, Todo el documento.	1
A	US 6,649,273 B2 (IWATO ET AL.) 18.11.2003, 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  
29.08.2012

Examinador  
A. Amaro Roldan

Página  
1/5

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: 29.08.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-21	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-21	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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 2319715 A1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ)	11.05.2009
D02	ES 2265298 B1 (UNIVERSIDAD DE CÁDIZ)	16.12.2007
D03	US 6,649,273 B2 (IWATO et al.)	18.11.2003

## 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 para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, que consiste en una solución coloidal estable compuesta por: a) un oligómero de silicio o polixilano de bajo peso molecular, y b) en una disolución acuosa de un tensioactivo no iónico con una concentración superior a su concentración micelar crítica, donde la proporción del tensioactivo en la solución debe ser igual o superior a aquella que permita la gelificación espontánea del producto por su simple exposición a la humedad ambiental y el porcentaje de agua en la mezcla debe ser inferior a aquel que exceda su solubilidad y que por tanto, origine la separación de fases de los componentes (reivindicación 1). Dicho producto donde el precursor polimérico es una mezcla de monómeros y oligómeros de silicio (reivindicación 2). El tensioactivo no iónico es n-octilamina, (reivindicación 3). Al producto se le puede añadir un organosiloxano en el proceso de síntesis (reivindicación 5), tales como partículas de sílice coloidal (reivindicaciones 4 y 6). Dicho organosiloxano puede ser un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales (reivindicación 7). Las partículas de sílice coloidal poseen un diámetro medio de 12 nm ó 40 nm (reivindicaciones 8 -9). También se reivindica el procedimiento de obtención del producto objeto de la invención ((reivindicaciones 10 a 18) y su uso para la consolidación y superhidrofugación de rocas y otros materiales de construcción (reivindicaciones 19-21).

**D1** se refiere a un procedimiento para consolidar e hidrofugar simultáneamente rocas u otros materiales de construcción de naturaleza porosa. Dicho procedimiento penetra profunda y eficazmente en los poros de la roca alterada, incrementando su cohesión y al mismo tiempo, impide que el agua en estado líquido, principal vehículo de sales y agentes contaminantes, penetre en la estructura porosa de la roca. Su principal aplicación es la conservación de edificios monumentales y otras piezas de valor histórico-artístico.

**D2** se refiere a un procedimiento para consolidar rocas y otros materiales de construcción, que comprende las siguientes etapas: a) mezcla de un alcoxisilano, un tensioactivo (que puede ser la n-octilamina). La impregnación del consolidante puede realizarse en el sustrato por impregnación de la superficie mediante un cepillo o brocha, mediante inmersión en un tanque que contenga la solución en el caso de objetos de tamaño reducido, o bien por ascenso capilar mediante contacto superficial del consolidante y la cara inferior del objeto.

**D3** se refiere a una emulsión sustancialmente acuosa y a un producto recubierto hecho con dicha emulsión. La emulsión comprende, o se produce mediante la combinación de, al menos un silano fluorocarbonado o su hidrolizado, un tensioactivo y un compuesto que contiene silicio y que es formador de películas como por ejemplo dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, o combinaciones de dos o más de ellos.

**NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA**

A la vista de los documentos citados, se considera que producto para protección y restauración de rocas o de cualquier material de construcción de naturaleza porosa, incluyendo aquellos que no contienen silicio en su composición, que consiste en una solución coloidal estable compuesta por: a) un oligómero de silicio o polixisilano de bajo peso molecular, y b) en una disolución acuosa de un tensioactivo no iónico con una concentración superior a su concentración micelar crítica, donde la proporción del tensoactivo en la solución debe ser igual o superior a aquella que permita la gelificación espontánea del producto por su simple exposición a la humedad ambiental y el porcentaje de agua en la mezcla debe ser inferior a aquel que exceda su solubilidad y que por tanto, origine la separación de fases de los componentes, de la invención (reivindicación 1), cumple con los requisitos de novedad, y de actividad inventiva, así como las reivindicaciones 2-21, dependientes de la primera, de acuerdo con los Artículos 6-8 de la Ley de Patentes 11/1986.