

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 915 424**

21 Número de solicitud: 202031279

51 Int. Cl.:

C09D 183/00 (2006.01)

C08G 77/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

21.12.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.06.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

24.06.2022

Fecha de concesión:

15.12.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.12.2022

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
Avda. Carlos III, número 9
11003 Cádiz (Cádiz) ES**

72 Inventor/es:

**MOSQUERA DÍAZ, María Jesús;
LUNA AGUILERA, Manuel y
ZARZUELA SÁNCHEZ, Rafael**

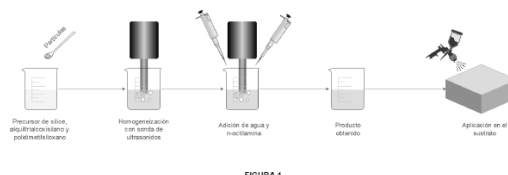
54 Título: **Producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción de naturaleza porosa**

57 Resumen:

Producto para la protección de hormigón y otros materiales de construcción de naturaleza porosa.

La presente invención se refiere a un producto con aplicación en la protección de hormigón y otros materiales de construcción que es capaz de hidrofugar y superhidrofugar el material objeto de tratamiento. Dicho producto posee capacidad de penetración en sustratos con poros en el rango nanométrico.

La síntesis se produce por simple mezclado, por ultrasonidos, de un silicato de etilo oligomérico, un alquiltrietoxisilano, un polidimetilsiloxano y n-octilamina. Cuando es requerido, se añaden partículas para dotarlo de propiedades superhidrofugantes.



ES 2 915 424 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

PRODUCTO PARA LA PROTECCIÓN DE HORMIGÓN Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN DE NATURALEZA POROSA

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a un conjunto de productos, que con una base común – silicato de etilo oligomérico, un alquiltrietoxisilano, un polidimetilsiloxano y n-octilamina- son capaces, mediante ligeras modificaciones en su síntesis, de ser aplicados como hidrofugantes y superhidrofugantes (hidrofugante y repelente al agua) en materiales de
10 construcción. Dichos productos poseen la capacidad de penetrar en estructuras porosas de tamaño nanométrico, como es el caso del hormigón y de otros materiales cementicios.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 Los tratamientos para protección del hormigón son clasificados, según la norma EN 1504-2:2005, en 3 categorías:

1. Recubrimientos, forman una capa sobre la superficie.
2. Tratamientos de impregnación, penetran en las grietas y en la estructura porosa del sustrato.
- 20 3. Tratamientos de impregnación hidrofóbicos, actúan de igual manera que los tratamientos de impregnación y, además, evitan la penetración de agua líquida, preservando la permeabilidad al vapor.

En el año 2005, nuestro grupo de investigación diseñó una estrategia de síntesis de productos para restauración y protección de materiales de
25 construcción que solventa el principal problema de los productos comerciales basados en alcoxisilanos, su tendencia a formar geles quebradizos que se fracturan durante su secado, como consecuencia de las altas presiones capilares generadas. La adición de un surfactante en la síntesis permite obtener un nanomaterial con tamaño de poro uniforme y libres de fracturas debido a
30 dos razones:

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

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

5 Este proceso fue objeto de una patente (ES2265298) y de una publicación en el año 2008 (*Mosquera MJ, de los Santos Valdez-Castro, L, Montes, A, Langmuir, 24, 2772, 2008*).

Posteriormente, esta síntesis ha sido modificada incorporando nuevos componentes para crear tratamientos que dotan de propiedades adicionales a los materiales de construcciones. El uso de un precursor polimérico de sílice y un poldimetilsiloxano (PDMS) con grupos OH terminales en presencia del surfactante. La co-condensación del precursor de sílice y el 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 varias publicaciones se ha demostrado que este producto incrementa la resistencia mecánica de los sustratos tratados y crea, además, una cubierta superficial hidrófoba sobre el material tratado (*J.F. Illescas, M.J. Mosquera, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 14624–14634*).

Una segunda modificación del producto consistió en la adición de nanopartículas de sílice, las cuales se depositan en la superficie del material tratado, modificando su rugosidad. Esta rugosidad junto con el PDMS crea un recubrimiento sobre el material de construcción que hace que las gotas de agua se encuentren en un estado de Cassie-Baxter. De esta forma, la superficie tratada presenta una alta repelencia y por tanto posee propiedades superhidrofugantes (*D.S. Facio, M.J. Mosquera, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 7517–7526*). Estos productos han sido también objeto de una patente de invención ().

30 Los tratamientos hidrofugantes y superhidrofugantes desarrollados por nuestro grupo penetran en el interior del sustrato alcanzando, en el caso de la piedra natural, profundidades de hasta 10-20 mm. Sin embargo, los tratamientos basados en precursores de sílices, en general, presentan problemas de

penetración en hormigón y otros materiales de construcción cementicios. Esto es debido a dos razones: (i) la mayor parte de los poros de los sustratos cementicios se encuentra en el rango nanométrico, dificultando el ingreso del sol a través de la estructura porosa y (ii) el carácter básico del sustrato
5 cementicio acelera el proceso sol-gel de forma prácticamente instantánea, evitando la penetración del sol en el sustrato.

Por estas razones, aunque nuestros tratamientos hidrofugantes y superhidrofugantes presentan una magnífica eficacia en hormigón y morteros de cementos, las propiedades hidrofóbicas sólo se observan a una profundidad
10 de penetración máxima de 3 mm, permitiendo ser encuadrados en la categoría de tratamientos de impregnación hidrofóbicos. No obstante, la norma previamente citada, también clasifica los tratamientos de impregnación hidrofóbicos en dos categorías en función de su profundidad de penetración en el hormigón. Los tratamientos clase I tienen penetraciones inferiores a los 10
15 mm mientras que los clase II presentan una penetración mayor de 10 mm. De este modo, la limitada penetración de nuestros productos en el hormigón (3 mm) implica que solo puedan ser categorizados como clase I, lo que los coloca en una posición desfavorable frente al mercado donde existen productos de impregnación hidrofóbica de clase II.

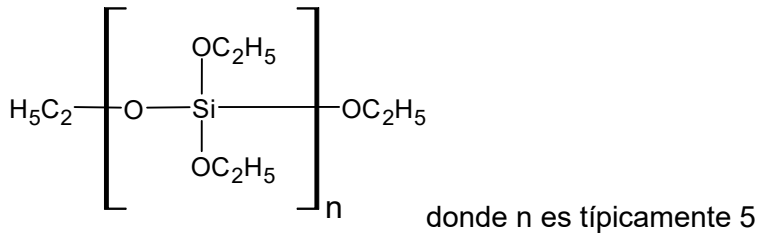
20

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un producto que aplicado sobre un material de construcción de naturaleza porosa es capaz de polimerizar espontáneamente en sus poros, formando un nanomaterial libre de fracturas,
25 que dota al material tratado de propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes. Adicionalmente, en el caso del hormigón y otros materiales cementicios, estos productos presentan una profundidad de penetración entre 4 y 5 veces mayor que la de los desarrollados en la patente *ES2388843*.

El producto contiene los siguientes componentes:

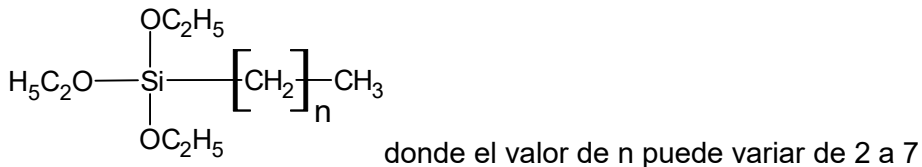
30 -Un silicato de etilo oligomérico (CAS: 11099-06-2) que genere un 40-42% de sílice tras su hidrolisis completa, en una proporción del 40-60% en volumen.



Este silicato produce sílice que es capaz de interactuar con los componentes del sustrato asegurando la afinidad y por tanto la durabilidad del tratamiento.

5 En el caso específico de los materiales cementicios, se ha demostrado recientemente que puede reaccionar con la portandita produciendo silicato de calcio hidratado, uno de los principales componentes del cemento y responsable de sus propiedades mecánicas (*R. Zarzuela, M. Luna, L.M. Carrascosa, M.P. Yeste, I. Garcia-lodeiro, M.T. Blanco-varela, M.A. Cauqui,*
 10 *J.M. Rodríguez-izquierdo, Cem. Concr. Res. 130 (2020) 106008*).

-Un alquiltrietoxisilano de cadena alquílica corta de 3 a 8 carbonos en una proporción del 30-50% en volumen.

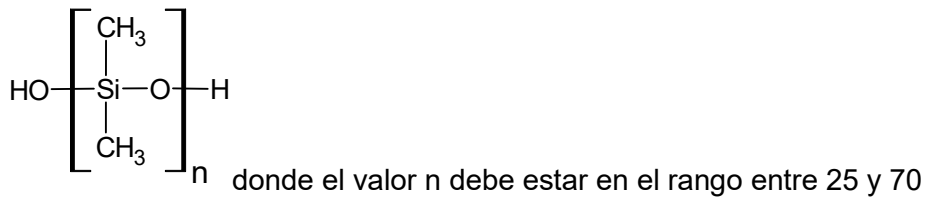


15

Este compuesto es capaz de reaccionar con el silicato de etilo oligomérico formando ambos una red de sílice tridimensional de sílice con características hidrófobas gracias a los grupos alquilo introducidos en la estructura. Al tratarse de un monómero presenta un menor tamaño molecular que las cadenas de
 20 poldimetilsiloxano lo que facilita su penetración en el sustrato. Adicionalmente, al formar, únicamente, 3 enlaces Si-O-Si, debido a la presencia del grupo alquilo, reduce la reticulación de la red de sílice, disminuyendo la rigidez del material, aumentando su resistencia frente a posibles deformaciones. Además, la integración del alquiltrietoxisilano en el producto reduce su viscosidad,
 25 disminuye su reactividad e incrementa su tensión superficial en comparación

de los productos que no lo incluyen. Estos cambios en las propiedades del producto favorecen la penetración en el sustrato.

-Un polidimetilsiloxano (PDMS) hidroxil-terminado (CAS: 70131-67-8) con peso molecular entre 2000 y 5000 Da con cadenas terminadas en grupos hidroxilo
5 en una proporción del 10-20% en volumen.



El PDMS puede reaccionar con los componentes anteriores integrándose en la
10 estructura y dotándola de un carácter hidrófobo debido a la presencia de los grupos metilo. Su mayor tamaño molecular y reactividad hacen que se acumule en la superficie y los primeros milímetros del material mejorando las propiedades hidrofugantes de la superficie del material tratado.

-Agua, necesaria para hidrolizar el silicato de etilo y el alquiltrietoxisilano. Su
15 concentración debe ser menor o igual al 0,15% en volumen para asegurar que el producto permanezca estable en recipiente cerrado y que, expuesto al aire, su tiempo de gelificación sea lo suficientemente largo para ser aplicado y que pueda penetrar en el sustrato. La cantidad exacta de agua debe ajustarse en función de la formulación del producto y de ser necesario puede ser eliminada
20 del producto (en este caso la humedad ambiente es suficiente para que el producto reaccione).

-n-octilamina (C₈H₁₉N CAS: 111-86-4), actúa como catalizador básico de la
reacción sol-gel y evita la fractura del producto. De igual forma que el agua su
concentración no debe superar un porcentaje en volumen determinado, en este
25 caso el 0.08%, para asegurar la correcta estabilidad del producto.

Adicionalmente el producto puede contener:

-Partículas con un contenido en SiO₂ superior al 80%, la incorporación de partículas en el producto produce que éstas queden depositadas sobre la superficie tratada, modificando su rugosidad e incrementando la repelencia al

agua. Las partículas formadas principalmente por SiO₂ pueden interactuar con el producto y son inertes al ambiente exterior. El tamaño promedio de las partículas debe encontrarse en el rango de 0.040 a 1 µm y su concentración debe estar comprendida entre el 2 y 5% en peso respecto al volumen total del resto de componentes. El tamaño y concentración exactos de las partículas dependerán de las características del sustrato a tratar. Ejemplos de partículas que cumplen estos requisitos son las nanopartículas de sílice, el humo de sílice o el cuarzo micronizado.

-Disolvente, el producto puede ser disuelto en caso de que sea necesaria modificar algunas de sus características como la estabilidad o la viscosidad en aplicaciones concretas. Este disolvente debe ser completamente miscible con el producto y no alterar su efectividad, por ejemplo isopropanol o hexano. La relación volumétrica disolvente/ producto no debe ser superior al 50% para asegurar una cantidad suficiente de principio activo en la mezcla.

El proceso general de preparación del producto consiste en la mezcla de todos sus componentes, excepto el agua y la n-octilamina, en un recipiente. Esta mezcla es homogeneizada mediante agitación por ultrasonidos durante 10 minutos, durante el tiempo de mezclado, se añaden el agua y la n-octilamina. En este punto, el producto está listo para su aplicación en el sustrato de construcción mediante métodos comunes como brocha, rodillo o pulverización. En caso de que la aplicación no sea inmediata, el producto debe ser envasado en un recipiente que asegure su correcto aislamiento frente al aire.

Es importante resaltar que estos productos presentan una significativa innovación con respecto a la patente previa de nuestro grupo investigador *ES2388843*, ya que el diseño del producto objeto de patente, se ha realizado considerando los parámetros significativos en la penetración de un sol (líquido) en un material poroso. Dicha penetración puede extrapolarse al flujo capilar de un líquido a través de un agregado de tubos cilíndricos paralelos, cuantificado por la ecuación de Washburn (ver a continuación)

$$L = \sqrt{((\gamma r t \cos(\phi)) / 2\eta)}$$

Donde L es la distancia de penetración del líquido, γ es la tensión superficial del líquido, r el radio de los poros, t el tiempo de penetración, ϕ el ángulo de contacto del líquido con el sólido y η la viscosidad del líquido.

De acuerdo con dicha ecuación, el aumento de penetración del líquido depende de tres factores: (i) reducción de la viscosidad del sol; (ii) incremento de la tensión superficial y (iii) incremento del tiempo de gelificación. El tiempo de gelificación está directamente relacionado con el tiempo que permanece el producto en estado líquido y, por tanto, pudiendo fluir por los poros del material.

La combinación de un alquiltrietoxisilano y un polidimetilsiloxano asegura, como se explicará en el ejemplo 1, la obtención de mejora en las tres variables indicadas, incrementando su capacidad de penetración en el sustrato.

Además, como se explicará en ejemplos posteriores, los productos de la invención confieren al sustrato tratado una alta repelencia al agua, reducen sustancialmente la absorción de agua y ofrecen una buena protección del material frente a condiciones de exposición ambiental incluso en situaciones agresivas, todo ello induciendo cambios de color en el sustrato imperceptibles para el ojo humano.

15

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

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

FIGURA 2. Fotografías de los cortes transversales de las muestras tratadas mostrando la profundidad de penetración de los diferentes productos.

FIGURA 3. Evolución de la masa de agua absorbida por las muestras durante el ensayo de absorción de agua por inmersión.

FIGURA 4. Evolución de la pérdida de masa sufrida por las muestras durante el ensayo de cristalización de sales.

FIGURA 5. Fotografías del estado de las muestras tras el ciclo 15 del ensayo del ensayo de cristalización de sales.

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 objeto de la presente invención incluye las siguientes etapas:

1. Se prepara una mezcla usando los volúmenes requeridos, de acuerdo a las proporciones mencionadas anteriormente, del silicato de etilo, el alquiltrietoxisilano y el PDMS.

5 Durante esta etapa se puede adicionar a la mezcla de compuestos de silicio, las partículas que incrementan la rugosidad de la superficie tratada o el disolvente que se requiera para dar las características finales al producto.

2. Se procede a la homogeneización de la mezcla mediante agitación por ultrasonidos durante 10 minutos. Una vez comenzada la agitación se añaden el agua (en el caso de que sea necesario) y la n-octilamina.

- 10 3. La siguiente etapa del proceso es la aplicación del producto preparado en el material a tratar. El producto puede penetrar en el sustrato por impregnación de la superficie mediante pulverización, brocha o rodillo. En el caso de objetos de tamaño reducido, por inmersión en un tanque que contenga el producto, o bien por ascenso capilar mediante el contacto superficial del
15 producto y la cara inferior del objeto.

En caso de que el producto no fuera a ser aplicado inmediatamente el producto debe ser envasado en un recipiente que lo selle correctamente del contacto con el aire.

- 20 4. Tras la aplicación, se produce, *in situ*, en el sustrato, la co-condensación de los compuestos de silicio, formando una estructura tridimensional híbrida de sílice funcionalizada con grupos orgánicos. En el caso de que se incluyan partículas, éstas quedan integradas en el recubrimiento que forma el producto en la superficie del sustrato, modificando su rugosidad y por tanto, generando un estado Cassie-Baxter que produce un fenómeno de
25 repelencia al agua.

A continuación, y con objeto de ilustrar con más detalle los productos objeto de patente y sus ventajas frente a los productos previamente desarrollados por el grupo, se describen resultados obtenidos en nuestro laboratorio de investigación. En concreto, en el ejemplo 1 se describen los procedimientos de
30 síntesis y se realiza la caracterización de los productos. En el ejemplo 2, los productos preparados y un producto comercial se aplican en morteros de cemento y se determina su profundidad de penetración. Se seleccionó el mortero de cemento como sustrato de estudio porque posee las mismas

características que dificultan la penetración de los productos en el hormigón, poros de reducido tamaño y alta basicidad, y además, presenta la ventaja de que permite preparar probetas homogéneas a escala laboratorio. En el ejemplo 3, se evalúan las propiedades hidrofugantes y repelentes de los productos aplicados en las muestras de mortero de cemento. En el ejemplo 4, se evalúa la durabilidad de los tratamientos.

EJEMPLO 1

Se prepararon 3 productos:

- 10 1. TPS, un producto contemplado en la patente previa N° ES2388843, que ha demostrado ser un tratamiento polivalente capaz de dotar de propiedades superhidrofugantes a multitud de materiales de construcción.
2. PrP, un producto hidrofugante objeto de la presente patente.
3. PrPS, un producto superhidrofugante objeto de la presente patente.

15 Los componentes específicos empleados en la síntesis de los productos fueron los siguientes:

-Silicato de etilo oligomérico, se empleó SILICATE TES 40 WN de Wacker que genera un 41% de sílice tras su completa reacción y cuyo tamaño promedio de cadena es de 5 unidades, este componente será denominado como TES40 en adelante.

20 -Polidimetilsiloxano, se usó un FINISH WS 62 M de Wacker con una viscosidad de aproximadamente 60 mPa·s, un grado de polimerización promedio de 58 y un peso molecular aproximado de 4300 Da y cuyos extremos de cadena finalizan en grupos hidroxilo para asegurar la co-condensación con el resto de componentes, denominado como PDMS.

-Alquiltrietoxisilano, se seleccionó PTEO de Dynasylan, un propiltrietoxisilano con una pureza del 97%, denominado como PTEO de aquí en adelante.

25 -Partículas, se usaron nanopartículas de sílice Aerosil® OX50 de Evonik con un tamaño promedio de 40 nm y una superficie específica de 50 m²·g⁻¹, denominadas como OX50.

-n-octilamina, de Sigma-Aldrich con una pureza del 99%.

Para la síntesis de 500 ml de TPS, se mezclaron 450 ml de TES40, 50 ml de PDMS y 10 g de OX50. La mezcla se sometió a agitación por ultrasonidos durante 10 minutos empleando una sonda de ultrasonidos con una potencia máxima de 200 W, equipada con una punta de 13 mm y operando al 74% de amplitud. Una vez comenzada la agitación se añadieron 750 μ l de agua y 400 μ l de n-octilamina.

Las síntesis de PrP y PrPS se realizaron usando el mismo procedimiento con la salvedad de que los 450 ml de TES40 fueron sustituidos por 225 ml de TES40 y 225 ml de PTEO. La diferencia entre estos productos es que en la síntesis de PrP no se usaron las OX50.

Tras la síntesis, se calculó la viscosidad de los productos a 25°C empleando un viscosímetro rotacional. Se determinó la tensión superficial mediante el método de gota pendiente usando un equipo de videomedición de ángulo de contacto y se depositaron unos 10 ml de los productos en placas Petri que quedaron expuestas aire para conocer los tiempos de gelificación. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de viscosidad, tensión superficial y tiempo de gelificación determinados para los productos sintetizados.

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Tensión sup. (mN/m)	Tiempo gel. (h)
TPS	6.4	20.3	5
PrP	1.5	26.3	16
PrPS	1.6	26.2	16

20

La incorporación del PTEO (PrP y PrPS) produjo cambios drásticos en el producto respecto a la formulación original (TPS). La viscosidad fue reducida de 6.4 a 1.5 y 1.6 mPa·s, respectivamente, lo que aumentó la fluidez del producto, favoreciendo su penetración en el interior de la estructura porosa del sustrato. La tensión superficial se incrementó en un 30%, incrementando la

25

penetración del líquido por acción capilaridad. El tiempo de gelificación fue prácticamente triplicado, aumentando el tiempo de permanencia del producto en estado líquido y, por tanto, su tiempo de flujo a través de los poros del material. Precisamente estos tres parámetros juegan un papel en la ecuación de Washburn, como descrito en la sección previa.

Si aplicamos la ecuación de Washburn considerando la penetración de los dos productos en un material poroso tenemos que:

-Conocemos los valores de viscosidad y tensión superficial de ambos productos.

10 -El radio de poro es un parámetro intrínseco del material.

-No conocemos el tiempo de penetración, pero si extrapolamos considerando los tiempos de gelificación, TPS penetraría un tiempo $5t$ mientras que PrP y PrPS podría penetrar durante un tiempo $16t$.

15 -Teniendo en cuenta la similar naturaleza de los líquidos y que sus valores de tensión superficial no se encuentran muy alejados podemos considerar que el coseno de este ángulo será muy parecido para ambos productos.

Con todo esto en mente, podemos aglomerar todos los parámetros desconocidos pero comunes para ambos casos de penetración como una constante que llamaremos C . De esta forma, tendríamos que $L_{TPS}=2.8C$, $L_{PrP}=11.84C$ y $L_{PrPS}=11.45C$, o lo que es lo mismo las profundidades de penetración de PrP y PrPS serían unas 4 veces mayor que la de TPS. Por supuesto, esto es una estimación ya que nuestros productos no son simples líquidos si no que son soles que reaccionan consigo mismo y el sustrato pasando a un estado de gel. Este proceso se conoce como transición sol-gel y el cambio progresivo de estado del producto hace que sus propiedades no sean constantes. Pero, aunque no podamos determinar con exactitud la penetración del producto, los datos indican que el cambio de propiedades del producto actúa en la dirección de incrementar su penetración.

30 **EJEMPLO 2**

Los productos TPS, PrP, PrPS y el tratamiento de impregnación hidrofóbica comercial de clase II 705L de Sika fueron aplicados en muestras de morteros

de cemento de unas dimensiones aproximadas de 4x4x4 cm. Estas muestras se prepararon usando cemento Portland CEM Portland CEM II/B-L 32.5 R, arena fina de construcción (grosor máximo de grano inferior a 4 mm) y unas proporciones en peso de cemento:arena:agua de 1:2:0.6. La mezcla se depositó en moldes de 24x8x4 cm que fueron desmoldados tras 24 horas y los bloques de hormigón se dejaron curar en condiciones de humedad saturada durante 28 días rociando regularmente agua sobre los bloques. Pasado este tiempo los bloques se cortaron para obtener las muestras con las dimensiones requeridas que se lavaron usando agua destilada y se secaron durante 24 horas a 60°C en estufa.

En primer lugar, se determinó la profundidad de penetración de los tratamientos de acuerdo a una adaptación de la norma EN 1504-2:2005. Los productos se aplicaron en las muestras de mortero por capilaridad, manteniendo una cara de las muestras sumergida 1 mm durante 4 minutos en un recipiente conteniendo el producto. A continuación, pesando las muestras, se determinó la cantidad de producto absorbida, siendo los consumos 0.40, 1.17, 1.11 y 1.08 kg·m² para TPS, PrP, PrPS y 705L, respectivamente. Teniendo en cuenta las densidades de dichos productos, 0.37, 1.16, 1.09 y 1.23 l·m² para TPS, PrP, PrPS y 705L, respectivamente, se confirma que PrP y PrPS presentan unos consumos mucho mayores que TPS lo que está directamente relacionado con una mayor penetración, siendo su consumo es muy similar al del producto comercial que está certificado como un tratamiento de alta penetración para hormigón.

Una semana después de la aplicación de los productos, las muestras se cortaron transversalmente y los cortes se mojaron para observar la profundidad de penetración (ver Figura 2). De esta forma, se determinó que la profundidad de penetración para el producto TPS fue de 3 mm mientras que PrPS y PrP penetraron 16 mm igual que el producto comercial de referencia. Por tanto, queda confirmado que los cambios en la formulación del producto introducidos en esta patente mejoran la profundidad de penetración del producto en el sustrato hasta alcanzar valores similares al producto comercial de elevada penetración.

EJEMPLO 3

Los tres productos empleados en el anterior ejemplo fueron aplicados de nuevo en muestras del mismo tipo de mortero de cemento. En este caso los productos se aplicaron en las seis caras de los cubos de 4x4x4 cm por pincel para simular la aplicación que podría realizarse, *in situ*, sobre un material de construcción. Las muestras se dejaron secar dos semanas y se procedió a su evaluación.

En primer lugar se determinó el cambio de color inducido por los tratamientos, para ello se determinaron los cambios en la coordenadas cromáticas del espacio CIEL*a*b* usando un colorímetro y empleando el iluminante C y observador 10°. La variación de color experimentada después de los tratamientos fue cuantificada mediante el parámetro diferencia de color total, ΔE^* (UNE EN 15886:2010) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Tabla 2. Cambios de color (ΔE^*), ángulos de contacto estáticos (SCA), histéresis y porcentaje de reducción de la absorción de agua por inmersión para las muestras tratadas. Incluir datos del que no tiene partículas.

Muestra	ΔE^*	SCA (°)	Histéresis (°)	% reducción abs.
TPS	3.8	151.0±4.2	3.4±0.8	73
PrP	2.6	145.6±4.5	10±2.2	80
PrPS	3.2	147.5±4.3	2.9±1.3	82
705L	1.8	144.9±5.3	12.2±2.8	79

El cambio de color registrado (ver Tabla 2) para TPS es inferior a 5 lo que se considerara habitualmente aceptable para aplicaciones donde se desea preservar el aspecto original del sustrato (*J.D. Rodrigues, A. Grossi, J. Cult. Herit. 8 (2007) 32–43*). En el caso de PrPS, el cambio de color se redujo, siendo próximo a 3, valor prácticamente imperceptible y que se considera que no implica un riesgo de compatibilidad para el sustrato. Para PrP, el cambio de

color es incluso algo menor lo que se relaciona con la ausencia de partículas en este producto, ya que su acumulación en la superficie puede producir un ligero blanqueamiento.

La efectividad hidrofugante de los productos se evaluó mediante medida de 5 ángulos de contacto estáticos y ángulos dinámicos de avance y retroceso, utilizando un equipo de videomedición (los resultados se registran en la Tabla 2). Ángulos superiores a 90° implican que la superficie presenta propiedades hidrofugantes, por lo que los ángulos cercanos a 150° para TPS, PrP y PrPS indican que los tratamientos proporcionan una alta capacidad hidrofugante. Los 10 ángulos estáticos permiten caracterizar la capacidad hidrofugante del producto pero para evaluar la capacidad repelente es necesario determinar los ángulos de contacto dinámicos de avance y retroceso. Para ello, a la gota inicialmente depositada se le inyecta un volumen de líquido de forma que esta crecerá y su superficie de contacto con la muestra se verá modificada. El máximo ángulo de 15 contacto observado durante este proceso se denomina ángulo de avance y se relaciona con la cohesión líquido-sólido. A continuación, se retira volumen de la gota y de forma opuesta el volumen de la gota disminuye y la superficie de contacto de la gota con la superficie debería disminuir. El mínimo ángulo de contacto medido durante este ciclo se denomina ángulo de retroceso y se 20 relaciona con la adhesión líquido-sólido. La diferencia entre estos dos ángulos se denomina histéresis y es una medida de la fuerza necesaria para desplazar el agua sobre la superficie. Los valores de histéresis inferiores a 10° implican la libre movilidad de la gota en la superficie, y la existencia, por tanto, de repelencia en la superficie analizada. TPS y PrPS muestran histéresis cercanas 25 a 3° lo que indican una alta repelencia al agua.

La condición de superhidrofobicidad viene cuantificada por la existencia ambos casos, de ángulos estáticos mayores o iguales a 150° y las histéresis menores a 5° . Por lo tanto, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, PrPS muestra propiedades superhidrofugantes al igual que el producto 30 superhidrofugante previamente desarrollado, TPS. Por otra parte, tanto PrP como el producto comercial presentan ángulos estáticos elevados (ver Tabla 2), pero sus histéresis son altas. Esto se traduce en una reducida repelencia al agua y por tanto, son hidrofugantes que carecen de propiedades superhidrofugantes. Esto es debido a que al carecer de partículas en su

composición, no se produce la modificación de la rugosidad superficial necesaria para producir el estado Cassie-Baxter.

La protección que ofrecen los tratamientos frente a un contacto prolongado con el agua se evaluó mediante un ensayo de absorción de agua por inmersión.

5 Para ello, se sumergieron las muestras tratadas en un recipiente con agua durante 168 horas, calculándose su porcentaje de incremento de masa respecto al peso inicial. Este aumento de masa es debido al agua absorbida por la muestra y se representa en la Figura 3. La muestra sin tratar presenta una rápida absorción reteniendo un 9% de agua tras una hora de inmersión,

10 mientras los tratamientos reducen considerablemente esta tasa de ingreso de agua, manteniéndola por debajo del 1%. Tras la inmersión prolongada la muestra sin tratar alcanza a absorber un 10% de agua, mientras que las tratadas se mantienen por debajo del 3%, lo que supone las reducciones en la cantidad de agua absorbida que se recogen en la Tabla 2. Por tanto, los

15 productos PrP y PrPS ofrecen una buena protección del material de construcción frente al agua con una efectividad ligeramente superior al TPS y un desempeño similar al producto comercial.

EJEMPLO 4

20 Finalmente, muestras tratadas con el producto PrPS fueron sometidas a unos ensayos de durabilidad para demostrar que soportan condiciones de exposición ambiental y protegen al sustrato frente a condiciones agresivas. Para comparar los resultados se emplearon muestras sin tratar y muestras tratadas con el producto TPS y el producto comercial 705L.

25 Muchos tratamientos utilizados frecuentemente en materiales de construcción están basados en resinas u otros compuestos orgánicos que son susceptibles de ser alterados frente irradiación UV y, por tanto, pueden cambiar ante una exposición al ambiente y la luz solar. Por ello, se sometieron a las muestras de mortero de cemento (tratadas según el ejemplo anterior) a una irradiación UV

30 de 10 W/m² proveniente de lámparas fluorescentes de luz negra durante 1000 horas. En primer lugar, se determinó el cambio de color que sufrieron las muestras tras la exposición, valores que se recogen en la Tabla 3, ya que es bien conocido que algunos tratamientos tienden a amarillear en estas

condiciones. Las alteraciones en el color de las muestras bajo estudio fueron inferiores a 3 y por tanto imperceptibles al ojo humano. Esto es debido a que los tratamientos contienen compuestos de sílice que es inerte ante la radiación UV. Si se analizan los cambios en las coordenadas cromáticas, se observa que éstas se aproximan hacia los valores correspondientes al sustrato sin tratar, por lo tanto, el cambio de color observado se debe a que han transcurrido 2 meses desde la aplicación de los productos y estos han continuado su proceso de secado. Al calcular los cambios de color de las muestras respecto al mortero sin tratar, se observa una reducción general de estos respecto a los calculados a las dos semanas de aplicación. En el caso de PrPS el cambio pasa a estar por debajo de 2 y se vuelve imperceptible a simple vista (A. Calia, M. Lettieri, M. Masieri, S. Pal, A. Licciulli, V. Arima, J. Clean. Prod. 165 (2017) 1036–1047).

Tabla 3. Cambios de color (ΔE^*), ángulos de contacto estáticos (SCA) e histéresis para las muestras tratadas tras la exposición ultravioleta.

Muestra	ΔE^*	SCA (°)	Histéresis (°)
TPS	3.0 (3.0)	150±3.7	0.9±0.3
PrPS	2.2 (1.9)	154.3±2.8	0.3±0.2
705L	2.5 (0.8)	134±2.6	11.5±1.9

Las propiedades hidrofugantes de las muestras se evaluaron de nuevo tras la exposición UV y los valores obtenidos se recogen en la Tabla 3, ya que esta característica depende de los grupos orgánicos que funcionalizan la sílice y si son susceptibles a ser alterados. Al igual que con el color, se observaron cambios desde la medida anterior, que podrían atribuirse al paso de dos meses desde la aplicación y que los productos han finalizado su proceso de secado. Los ángulos de contacto de TPS permanecieron sin cambios mientras que para PrPS aumentaron ligeramente, esto está en consonancia con la menor reactividad del producto PrPS, confirmando que necesita más tiempo para secar y lograr el máximo ángulo de contacto. En cuanto a la histéresis, ésta se reduce considerablemente para ambos productos, en especial para PrPS,

alcanzando un valor promedio de 0.3° lo que implica una capacidad superhifrofugante excelente. En cuanto al producto comercial, éste ve reducido su ángulo de contacto y por tanto, su capacidad hidrofugante, esto puede ser debido a que con el paso del tiempo se han perdido grupos orgánicos del producto que quedaban sin hidrolizar.

Finalmente, para confirmar la durabilidad de los tratamientos, las muestras fueron sometidas a un ensayo de envejecimiento acelerado por cristalización de sales de acuerdo a la norma UNE-EN 12370. Para el cemento este ensayo es especialmente agresivo ya que el secado a alta temperatura implica también la alteración de los morteros por ciclos de secado y humedad. En la Figura 4 se recogen los cambios de peso de las muestras durante el ensayo. Tras el primer ciclo se observó cómo todas las muestras sufrieron un ligero descenso de masa el cual se mantuvo prácticamente constante durante los 5 primeros ciclos del ensayo. Este rápido descenso de masa, sin que se observen daños, es debido a la pérdida de agua de hidratación del material en el proceso de secado y es mayor para las muestras tratadas porque la inmersión en la disolución y la alta temperatura favorece que se hidrolicen y se liberen grupos orgánicos que permanecen sin reaccionar en el tratamiento. A partir del 5 ciclo, la muestra sin tratar comienza a aumentar su peso, lo que indica que las sales están ingresando en su interior, y tras el séptimo ciclo, la masa comienza a disminuir de forma rápida, al mismo tiempo que se observan daños significativos. En cambio, la disminución de masa para las muestras tratadas se mantiene en valores muy próximos a los iniciales, confirmando que las sales no penetran en el sustrato, y no se observaron daños apreciables.

En la Figura 5 se muestra el estado de las muestras tras el ciclo 15. Mientras que no se observan cambios en las muestras tratadas, las muestras sin tratar se han alterado considerablemente. Se ha perdido una cantidad de material considerable, especialmente en los vértices y aristas de los cubos. Además, las superficies se disgregan con facilidad y su color ha pasado de ser gris a marrón. Tras esta evaluación, las muestras se lavaron por inmersión en agua destilada para retirar las sales y se secaron para proceder a su caracterización, cuyos resultados se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de pérdida de masa ($-\Delta m$), cambios de color (ΔE^*) y porcentaje de descenso de la velocidad del pulso de ultrasonidos para las muestras tratadas tras el ensayo de cristalización de sales.

Muestra	$-\Delta m$ (%)	ΔE^*	Ultrasonidos (%)
Sin tratar	9.5	5.6	8.9
TPS	1.4	0.7	0.0
PrPS	1.4	1.5	0.2
705L	1.3	1.7	1.7

5 Tras el lavado, la pérdida de peso promedio de las muestras sin tratar fue de un 9.5%, mientras que para las tratadas fue inferior al 1.5%. Esto implica que los tratamientos reducen la pérdida de masa en más de un 85%, por lo que los tratamientos son durables y ofrecen una alta protección para los sustratos, especialmente si consideramos que las ligeras pérdidas de masa de las
 10 muestras tratadas se deben principalmente a cambios en su grado de hidratación y al secado del producto. También se confirma que el cambio de color que sufre la muestra sin tratar es mayor que 5, mientras que para las muestras tratadas es inferior a 2 y, por tanto, imperceptible.

Finalmente, para evaluar en profundidad los daños causados a las muestras
 15 por el ensayo de sales se midió la velocidad de propagación de pulsos de ultrasonidos en las muestras, ya que el descenso de esta característica se relaciona con una disminución de las propiedades mecánicas del material. De esta forma, se comprueba que efectivamente la muestra sin tratar sufrió un daño considerable, mientras que las muestras tratadas con los productos
 20 desarrollados en nuestro laboratorio permanecen inalteradas, ofreciendo una protección superior a la del producto comercial que sufre una pequeña disminución en la velocidad del pulso de ultrasonidos.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

Los productos objeto de la presente invención presentan aplicación como tratamientos de protección en hormigón y otros materiales de construcción de naturaleza porosa. En concreto, el nuevo producto, dota de propiedades hidrofugantes o superhidrofugantes a los materiales de construcción de naturaleza porosa y además presenta una profundidad de penetración superior a 10 mm, encuadrando a dichos materiales en la clase II de tratamientos de impregnación hidrofugantes. Adicionalmente, puede prepararse un producto que dote a la superficie de propiedades hidrofugantes y repelentes al agua (superhidrofugante), manteniendo la capacidad de penetración previamente descrita.

Los productos se pueden aplicar *in situ*, mediante pulverización, brocha o cualquier otro procedimiento, ocurriendo la reacción de polimerización e interacción con el sustrato de forma espontánea y sin necesidad de ningún tratamiento adicional de calentamiento, extracción o vacío.

REIVINDICACIONES

1. Producto para la protección de hormigón y cualquier otro material de construcción de naturaleza porosa, caracterizado por que consiste en un sol estable obtenido mediante agitación por ultrasonidos compuesto por:

- un silicato de etilo oligomérico en una proporción del 40-60% en volumen,
- un alquiltrietoxisilano con cadena alquílica de 3-8 carbonos en una proporción del 30-50% en volumen,
- 10 - un polidimetilsiloxano en una proporción del 10-20% en volumen,
- n-octilamina en una proporción menor o igual al 0.08% en volumen,
- agua en una proporción de entre 0 y 0.15% en volumen.

2. Producto para la protección de hormigón y cualquier otro material de construcción de naturaleza porosa, según reivindicación 1, que contiene además en su formulación partículas con un contenido en SiO₂ igual o superior al 80%.

3. Producto para la protección de hormigón y cualquier otro material de construcción de naturaleza porosa, según reivindicación 1, donde:

- el alquiltrietoxisilano es propiltriethoxisilano en una proporción del 45% respecto al volumen total del sol
- el silicato de etilo oligomérico es una mezcla silicatos de etilo que genera un 41% de sílice tras su completa reacción y cuyo tamaño promedio de cadena es de 5 unidades
- 25 - el polidimetilsiloxano tiene una viscosidad de aproximadamente 60 mPa·s, un grado de polimerización promedio de 58, cuyos extremos de cadena finalizan en grupos hidroxilo y se encuentra en una proporción del 10% respecto al volumen total del sol.

- la n-octilamina se añade en una proporción del 0.08% respecto al volumen total del sol
- el agua se incorpora en una proporción del 0.15% respecto al volumen total del sol.

5

4. Producto para la protección de hormigón y cualquier otro material de construcción de naturaleza porosa, según reivindicación 2 y 3, donde las partículas son nanopartículas de SiO₂ hidrofílicas con un tamaño promedio de 40 nm y una superficie específica de 50 m²·g⁻¹, en una proporción del 5% en peso respecto al volumen total del sol.

10

5. Uso del producto para protección de hormigón y otros materiales de construcción de naturaleza porosa, según reivindicaciones para dotar al material de una reducción sustancial de la absorción de agua y protección frente a condiciones ambientales agresivas, sin que el tratamiento produzca cambios de color en el sustrato perceptibles para el ojo humano.

15

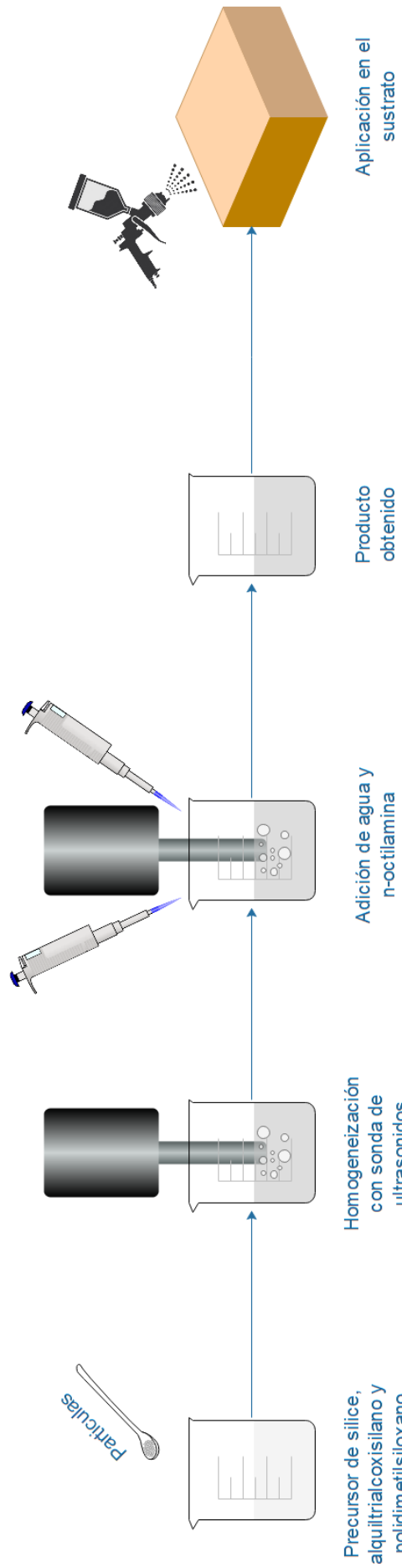


FIGURA 1

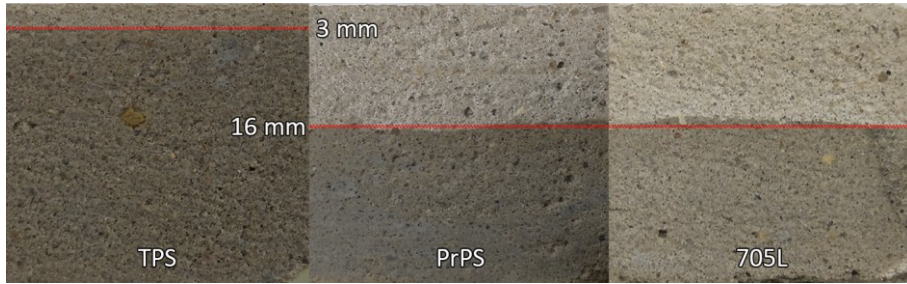


FIGURA 2

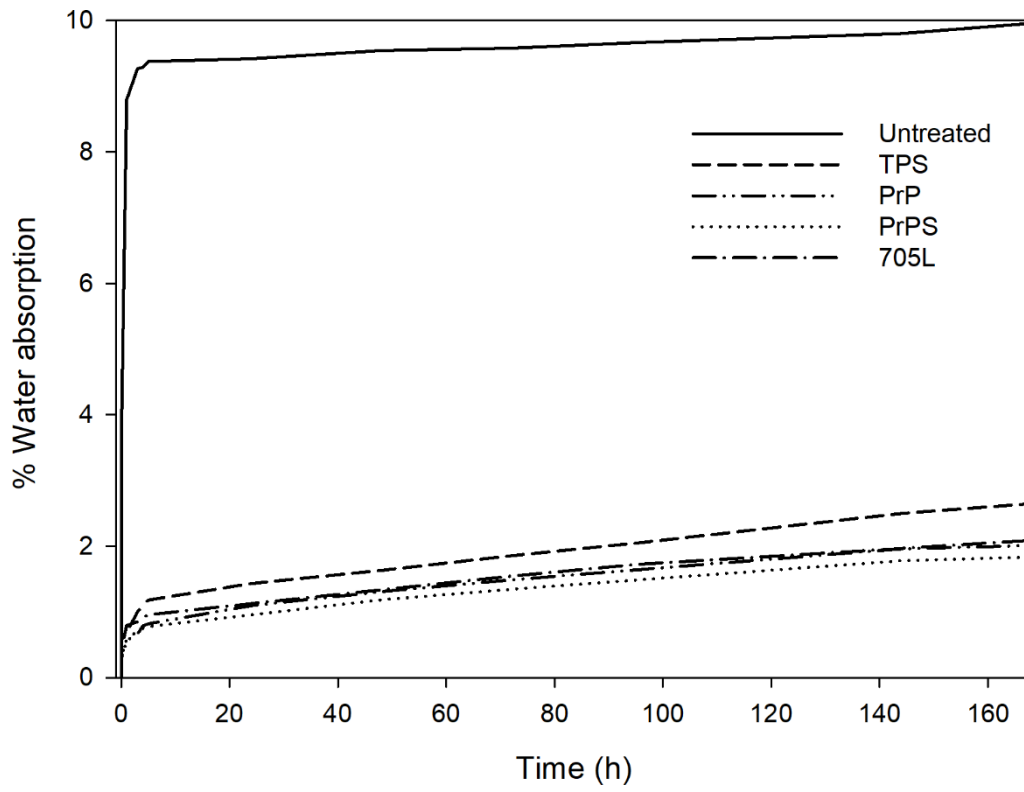


FIGURA 3

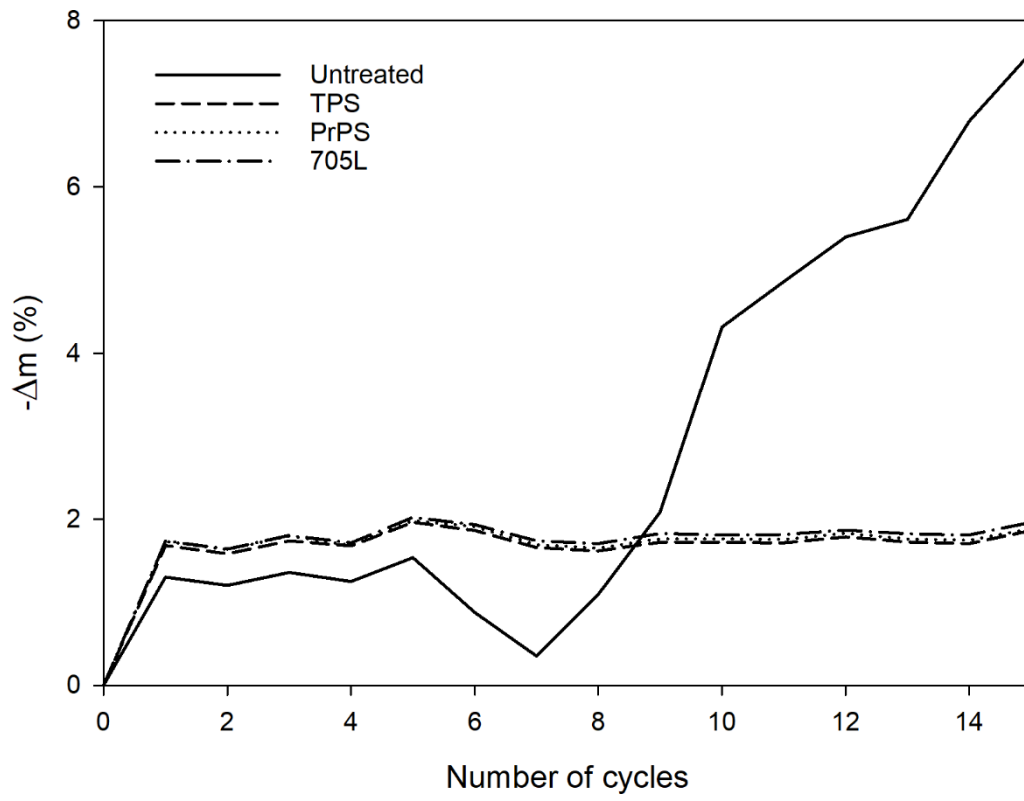


FIGURA 4

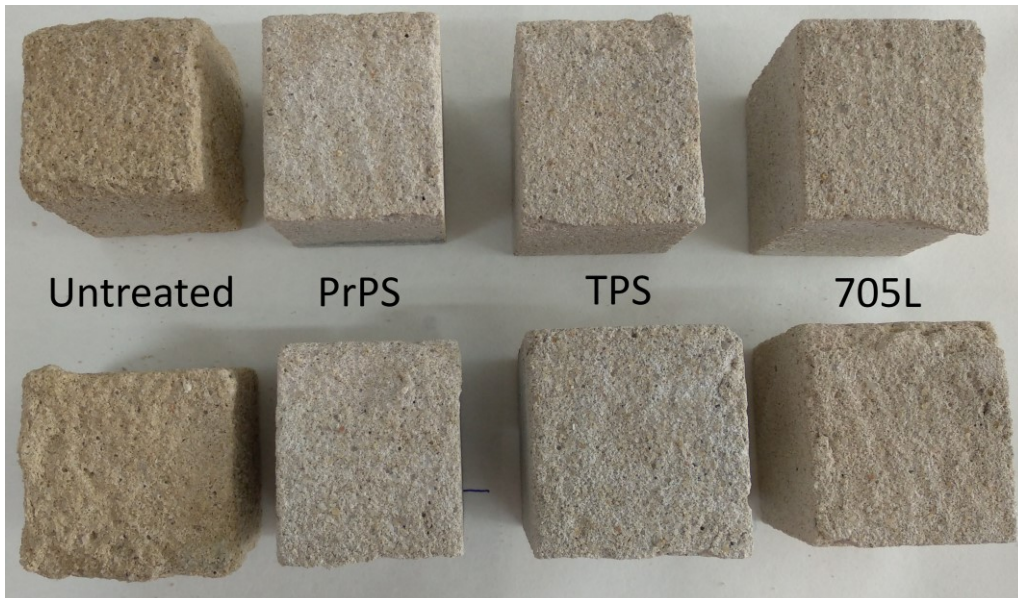


FIGURA 5