

## Protección de piedras naturales con un *antigraffiti* fluorado

### *Fluorinated anti-graffiti coating for natural stone*

P. M. Carmona-Quiroga<sup>(\*)</sup>, S. Martínez-Ramírez<sup>(\*)</sup>, y M. T. Blanco-Varela<sup>(\*)</sup>

Recepción/Received: 16-V-07

Aceptación/Accepted: 31-X-07

Publicado online/Online publishing: 19-XII-07

#### RESUMEN

Las propiedades hidrorrepelentes y antisuciedad de los productos fluorados han sido aprovechadas en el desarrollo de formulaciones fundamentalmente hidrofugantes. El desarrollo de nuevos materiales o la funcionalización de los existentes pueden extender las posibles aplicaciones de estos sistemas, a casos de interés específico, como el desarrollo de nuevos tratamientos con propiedades *antigraffiti*, que puedan garantizar la fácil eliminación de las pintadas.

Es objetivo del presente trabajo valorar la efectividad de un fluoroalquilsiloxano como protector frente a *graffiti*, en una caliza y un granito.

Los resultados indican que el tratamiento oscurece y amarillea muy ligeramente la superficie de los sustratos y que las variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ) determinadas tras efectuar la primera limpieza de las pintadas, son parecidas en ambos sustratos. Después de la realización de sucesivos ciclos de pintada-limpieza, las  $\Delta E^*$  son mayores en el granito, debido a su mayor rugosidad superficial.

**Palabras clave:** fluoroalquilsiloxano, caliza, granito, *antigraffiti*, ángulo de contacto.

#### SUMMARY

*The water- and dirt-repellent properties of fluorinated products have been used primarily in waterproof coatings. The development of new materials or the definition of new functions for existing substances may extend the possible application of these systems to other specific uses, such as new anti-graffiti coatings to guarantee easy clean-up in the event of this kind of vandalism.*

*The present study aimed to assess the anti-graffiti protection afforded by a fluoroalkyl siloxane in limestone and granite.*

*The results show that the surface of the substrates darkened and yellowed slightly under the treatment and that the total colour variations ( $\Delta E^*$ ) found after the first cleaning were similar in the two substrates. After subsequent graffiti painting-cleaning cycles,  $\Delta E^*$  was greater in the granite, due to its more rugged surface.*

**Keywords:** fluoroalkyl siloxane, limestone, granite, *antigraffiti* coatings, contact angle.

---

<sup>(\*)</sup> Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. CSIC (Madrid, España)

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales protectores empleados en el pasado para proporcionar hidrofobicidad a los sustratos, aceites, cera de abeja, grasa y resinas naturales, han sido reemplazados por los actuales materiales poliméricos sintéticos. Las resinas acrílicas y siliconas, han sido ampliamente utilizadas por su bajo precio y su fácil aplicación (1, 2). Sin embargo, muy recientemente han sido investigadas las alteraciones de algunos polímeros acrílicos, expuestos a la radiación UV (3), alteraciones que provocan cambios de color, pérdida de hidrofobicidad, solubilidad y adherencia a los soportes, que a menudo se traducen en serios daños al sustrato (3). Además es sabido que las siliconas usadas habitualmente contienen cadenas alquil cortas, responsables de la hidrofobicidad de las superficies tratadas, que se deterioran con las radiaciones ultravioletas (3).

Nuevos materiales y métodos, se siguen investigando para mejorar la calidad y el comportamiento de los polímeros con el tiempo (4). Entre las nuevas soluciones propuestas está, la de incorporación de unidades fluoradas a poliuretanos, poliésteres aromáticos, acrilatos, etc. en la cadena principal, o en las laterales (5). Polímeros híbridos de polisiloxano y fluoropolímeros, han sido igualmente desarrollados (6) y aplicados como impregnaciones protectoras en materiales de construcción. La ya de por sí baja energía superficial de los alquilsiloxanos se reduce con la introducción de moléculas fluoradas. La mayor movilidad de la cadena siloxana permite de manera más efectiva orientar los grupos fluorocarbonados en la superficie del polímero (7). La presencia de flúor, además de incrementar la hidrofobicidad y oleofobicidad, mejora la estabilidad química, termal y fotoquímica (4).

Nuevos materiales o la funcionalización de los existentes pueden extender las posibles aplicaciones de los sistemas, a casos de interés específico (8), como el desarrollo de nuevos tratamientos con propiedades *antigraffiti*, que garanticen la fácil eliminación de las pintadas, sin dejar residuos y sin dañar el sustrato, como lo hacen los métodos de limpieza tradicionalmente empleados (limpieza con agua a presión, chorro de arena, láser y ultrasonido) (9).

Las propiedades hidrorrepelentes y antisuciedad de los productos fluorados han sido aprovechadas para el desarrollo de formulaciones fundamentalmente hidrofugantes y consolidantes, sin embargo, son pocos los trabajos de investigación que hacen referencia a sus propiedades *antigraffiti*.

El objetivo del presente trabajo es valorar la efectividad de un tratamiento *antigraffiti* permanente, como protector de piedras naturales de distinta composición y propiedades.

## 1. INTRODUCTION

*Protective materials used in the past to waterproof substrates - oil, beeswax, grease and natural resins - have been replaced by today's synthetic polymers. Low-cost, readily applied acrylic resins and silicones have been widely used (1, 2). Some very recent studies have addressed the alterations in certain acrylic polymers when exposed to UV radiation (3) that cause changes in colour and declines in water repellence, solubility and bonding to the substrate that often translate into serious damage to the materials to be protected (3). Moreover, the silicones generally used are known to have short alkyl chains, whose waterproof protection for the treated surfaces deteriorates under ultraviolet radiation (3).*

*New materials and methods continue to be researched to improve polymer quality and behaviour (4). Such new solutions include the incorporation of fluorinated units in the main or lateral chains of polyurethanes, aromatic polyesters, acrylates and so on (5). Polysiloxane and fluoropolymer hybrid polymers have likewise been developed (6) and used to coat construction materials. The inclusion of fluorinated molecules reduces the already low surface energy of alkyl siloxanes. Thanks to the greater mobility of the siloxane chain, fluorocarbonated groups can be aligned more effectively on the surface of the polymer (7). In addition to increasing water and oil repellence, the presence of fluorine enhances chemical, thermal and photochemical stability (4).*

*The development of new materials or the definition of new functions for existing substances may extend the possible application of these systems to other specific uses (8). These would include new anti-graffiti coatings to guarantee easy and thorough clean-up in the event of this kind of vandalism, without risking the damage to the substrate caused by conventional cleaning methods (pressurized water, sand-blasting, laser and ultrasound) (9).*

*As the water- and dirt-repellent properties of fluorinated products have been used primarily to develop waterproof coatings, little research has been published on their anti-graffiti properties.*

*The present study aimed to assess the ability of a permanent anti-graffiti coating to protect natural stones with different compositions and properties.*

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterización del tratamiento *antigraffiti*

Se utilizó un *antigraffiti* comercial, "Protectosil Antigraffiti" de Degussa, fluoroalquilsiloxano, que se caracterizó desde un punto de vista físico y químico.

#### a) Producto líquido inicial

Se han determinado las coordenadas cromáticas del producto con un espectrofotómetro adecuado para líquidos, LCS-II de Minolta.

La viscosidad se ha determinado con un viscosímetro rotacional Visco Elite (Fungilab), a 100 rpm y 21,7 °C, con el husillo L1. La tensión superficial del tratamiento protector fue determinada con el método de Wilhelmy sobre una placa de platino con un tensiómetro Krüss K14.

#### b) Producto reticulado

Se ha reticulado el tratamiento protector sobre vidrio de reloj, a temperatura ambiente y se ha realizado su análisis químico. El comportamiento térmico se ha estudiado por ATD/TG y los grupos funcionales se han determinado, aplicando técnicas de espectroscopía infrarroja (FTIR), con un espectrómetro ATI Mattson Genesis y RMN de <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si y <sup>1</sup>H, con un equipo Bruker MSL-400.

### 2.2. Caracterización de los materiales pétreos sin y con el tratamiento *antigraffiti*

Los materiales pétreos seleccionados, granito Gris Quintana y caliza Blanco Paloma, se caracterizaron mineralógicamente a través de FTIR y DRX, con un difractor PHILIPS PW-1710. El análisis petrográfico se realizó con la ayuda de un microscopio Olympus BX51, equipado con una cámara digital Olympus DP12.

Se han determinado las coordenadas cromáticas de los materiales pétreos, con un espectrofotómetro portátil Minolta CM 2500 D, utilizando el espacio de color L\*a\*b\* (CIE, 1976). Se determinó el brillo con un brillómetro portátil Minolta Multi.Gloss 268, en probetas de 4x4x16 cm, con distinto acabado (liso en la caliza y rugoso en el granito), siendo el ángulo de reflexión de 85°.

Mediante un porosímetro de mercurio Micromeritics (Autopore IV 9500 V1.05), se determinó la porosidad de los substratos. Sus propiedades hídricas se han estudiado siguiendo las recomendaciones RILEM (1980): porosidad accesible al agua, coeficiente de saturación, agua absorbida a baja presión (ensayo de la pipa) y absorción de la gota de agua. También se ha evaluado la permeabilidad al vapor de agua y al aire de los materiales, de

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Characterization of the anti-graffiti coating

The commercial fluoralkyl siloxane anti-graffiti product used (Degussa's "Protectosil Antigraffiti") was analyzed to determine its physical and chemical characteristics.

#### a) Initial fluid

The colour coordinates of the coating were determined with a Minolta LCS-II spectrophotometer for liquids.

Viscosity was found at 21.7 °C with a Fungilab Visco Elite rotational viscometer using a number L1 spindle and a setting of 100 rpm. The surface tension of the protective coating was measured with a Krüss K14 tensiometer on a Wilhelmy platinum plate.

#### b) Reticulated product

The protective coating was reticulated on a watch glass at ambient temperature and chemically analyzed. Its thermal behaviour was studied with DTA/TG and its functional groups were determined with both FTIR analysis, using a Mattson Genesis ATI spectrometer, and <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si and <sup>1</sup>H NMR, using a Bruker MSL-400 spectrometer.

### 2.2. Coated and uncoated stone characterization

The mineralogical composition of the stone materials selected, Gris Quintana granite and Blanco Paloma limestone, was determined via XRD and FTIR with a PHILIPS PW-1710 diffractometer, and their petrographic properties with an Olympus BX51 microscope, fitted with an Olympus DP12 digital camera.

Stone colour coordinates were found with a Minolta CM 2500 D portable spectrophotometer to the L\*a\*b\* colour standard (CIE, 1976). A Minolta Multi.Gloss 268 portable gloss meter was used to determine gloss at a reflection angle of 85° on 4x4x16 cm specimens with different finishes (smooth on the limestone and rough on the granite).

Substrate porosity was measured with a Micromeritics Autopore IV 9500 V1.05 mercury intrusion porosimeter. Water behaviour was studied to RILEM recommendations (1980), determining water-accessible porosity, saturation coefficient, low pressure water absorption (pipe test) and droplet absorption time. Water vapour and air permeability of the materials was likewise studied, pursuant to NORMAL (Normative Manufatti Lapidei) specifications

acuerdo con las directrices NORMAL (Normative Manufatti Lapidei) (10). Se ha determinado el ángulo de contacto dinámico de avance y retroceso de los materiales pétreos, antes y después de ser sumergidos 1 minuto en el tratamiento protector, y de un portaobjetos de vidrio utilizado como referencia, impregnado mediante giro (11), con una microbalanza DCA-315 de CAHN, usando la técnica Wilhelmy (11, 12), sobre probetas prismáticas entre 2x1,5x0,3 cm y 2,5x2x0,3 cm, que se introducen en agua a una velocidad de 150,7  $\mu\text{m/s}$ .

Tras la aplicación del tratamiento protector (una capa con brocha), han sido evaluados nuevamente los parámetros cromáticos, las propiedades hídricas, la permeabilidad, el ángulo de contacto y la porosidad de las muestras, en probetas de 10x10x3 cm, 4x4x16 cm y 4x4x1 cm.

Para establecer la profundidad de penetración del tratamiento, se ha determinado la relación Si/F en la sección transversal de las muestras a partir de los datos EDX, siendo el equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-5400.

Para evaluar la eficacia *antigrffiti* del tratamiento, se analizaron los parámetros cromáticos (color y brillo) de las muestras de piedra con él impregnadas, tras la limpieza con disolvente químico, de las pintadas realizadas con tres esmaltes sintéticos en spray (rojo, verde y negro) formulados con resinas alídicas. La rugosidad de estas probetas se midió con un rugosímetro SURFTEST SJ-201. Nuevamente se determinó la hidrorrepelencia (ángulo de contacto dinámico) de los sustratos pintados y limpios.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización del *antigrffiti*

Los valores de los parámetros cromáticos del *antigrffiti* líquido fueron,  $L^*=87,49$ ,  $a^*=1,79$  y  $b^*=17,86$ . El tratamiento se caracteriza, además de por su alta luminosidad, por poseer un elevado valor de la coordenada  $b^*$ , que indica que su color es amarillento. Tanto la viscosidad, 4,2 cP, como la tensión superficial, 14,77mN/m, son bajas a temperatura ambiente.

En la Figura 1 se muestra el espectro FTIR del producto *antigrffiti* y en la Tabla 1 se muestra la posición y asignación de cada una de las bandas.

En el espectro FTIR del fluoroalquilsiloxano se distinguen claramente las bandas de los grupos OH, 3431, 1630 y 1606  $\text{cm}^{-1}$  y la de vibración del enlace Si-OH a 943  $\text{cm}^{-1}$  como un pequeño hombro. A 1144, 1124, 1070, 1045  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a la vibración de tensión de cadenas Si-O-Si, las de deformación se regis-

(10). The advancing and receding dynamic contact angles of the stone were found with a CAHN DCA-315 microbalance before and after spin coating (11) samples for one minute in the protective fluid, using a glass microscope slide as a control. Specimens measuring from 2x1.5x0.3 cm to 2.5x2x0.3 cm were immersed in water at a speed of 150.7  $\mu\text{m/s}$  as per the Wilhelmy method (11, 12).

The colour parameters, water behaviour, contact angle and sample porosity were re-measured after brushing a single coat of the protective product on 10x10x3-, 4x4x16 cm and 4x4x1 cm specimens.

The Si/F ratio on the cross-section of the samples was determined from EDAX data gathered with a JEOL JSM-5400 scanning electron microscope to establish how deeply the treatment had penetrated the stone.

After spraying the coated stone specimens with red, green and black alkyd resin enamel spray paint and cleaning the surfaces with a chemical solvent, their chromatic parameters (colour and gloss) were analyzed to evaluate the effectiveness of the anti-graffiti coating. Specimen roughness was measured with a SURFTEST SJ-201 roughness meter. Water repellence (dynamic contact angle) was determined on the specimens after painting, before and after cleaning.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterization of the anti-graffiti coating

The chromatic parameters for the anti-graffiti fluid were found to have the following values:  $L^*=87,49$ ,  $a^*=1,79$  and  $b^*=17,86$ . The coating was characterized by high brightness and  $b^*$  coordinate values, the latter denoting a yellowish colour. Both viscosity, at 4.2 cP, and surface tension at 14.77 mN/m, were low at ambient temperature.

Figure 1 shows the FTIR spectrum for the anti-graffiti coating and Table 1 gives the band positions and allocations.

The OH group bands were clearly visible on the fluoroalkyl siloxane FTIR spectrum at 3431, 1630 and 1606  $\text{cm}^{-1}$ , while the vibration corresponding to the Si-OH bond formed a small shoulder at 943  $\text{cm}^{-1}$ . Si-O-Si chain stretching vibration bands appeared at 1144, 1124, 1070 and 1045  $\text{cm}^{-1}$ , while the deformation bands were recorded

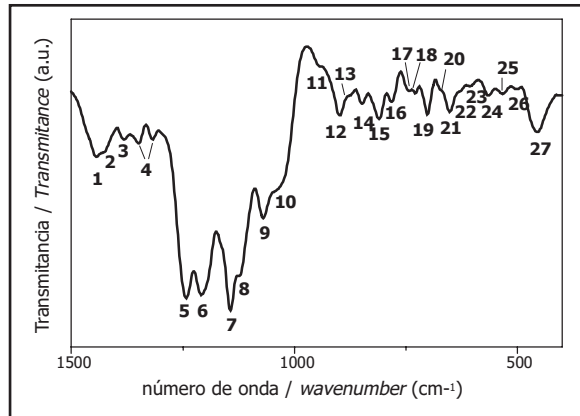


Figura 1. Espectro infrarrojo del tratamiento reticulado en el intervalo 1500-400  $\text{cm}^{-1}$ .  
 Figure 1. Reticulated coating: infrared spectrum in the 1400-400  $\text{cm}^{-1}$  range.

Tabla 1 / Table 1

Asignación de bandas del espectro infrarrojo del *antigraffiti* reticulado, en el intervalo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .  
 (superíndice = bandas presentes en la Figura 1).

Band assignment for the reticulated anti-graffiti infrared spectrum in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range (superscripts = bands present in Figure 1).

$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación/ assignment	Rf.	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación/ assignment	Rf.
3431	OH	13	899	C-F <sup>12</sup>	15
2951	CH <sub>3</sub>		876	Si-C <sup>13</sup>	
2924, 2856	CH <sub>2</sub>	14	849	Si-C <sup>14</sup>	18
2710	C-H		810	Si-O-Si <sup>15</sup>	
1630, 1606	OH		783	Si-O-Si <sup>16</sup>	16
1443 <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	13	742	Si-O-Si <sup>17</sup>	16
1429 <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	15	729	Si-O-Si <sup>18</sup>	16
1381 <sup>3</sup>	C-F	15	702	Si-C/CF <sub>3</sub> <sup>19</sup>	15
1349, 1317 <sup>4</sup>	CH <sub>2</sub> /C-F	16/15	674	Si-C <sup>20</sup>	
1242 <sup>5</sup>	C-F	15	652	Si-C/CF <sub>3</sub> <sup>21</sup>	15
1209 <sup>6</sup>	Si-O-Si/ C-F	15	628	Si-O-Si <sup>22</sup>	13
1144 <sup>7</sup>	Si-O-Si	17	606	Si-O-Si <sup>23</sup>	13
1124 <sup>8</sup>	Si-O-Si	17	565	Si-O-Si <sup>24</sup>	13
1070 <sup>9</sup>	Si-O-Si	17	532	Si-O-Si <sup>25</sup>	13
1045 <sup>10</sup>	Si-O-Si	17	501	Si-O-Si <sup>26</sup>	13
943 <sup>11</sup>	Si-O-Si/Si-OH	17	455	Si-O-Si <sup>27</sup>	13

tran entre los 810 y los 455  $\text{cm}^{-1}$ . Los grupos fluorados responsables junto los alquílicos de las propiedades hidrorrepelentes del tratamiento vibran fundamentalmente entre 1209 y 1381  $\text{cm}^{-1}$ , los primeros y alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$  y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , los segundos.

Los espectros de RMN MAS de los núcleos de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F y <sup>29</sup>Si del *antigraffiti* reticulado se muestran en la Figura 2.

La señal de resonancia de <sup>1</sup>H del tratamiento polimerizado, a 7,95 ppm corresponde a los enlaces de hidrógeno de los grupos silanoles, la de 5,73 ppm se asigna a los grupos CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> y las de 2,68 y 1,64 a grupos Si-CH<sub>2</sub> y Si-CH<sub>3</sub>, respectivamente (13, 19, 20).

between 810 and 455  $\text{cm}^{-1}$ . The fluorinated groups and alkyls, responsible for the water repellence exhibited by the coating, vibrated essentially between 1209 and 1381  $\text{cm}^{-1}$  and between 2900 and 1300  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.

The <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra for the reticulated anti-graffiti product are shown in Figure 2.

The <sup>1</sup>H resonance signal for the polymer coating, at 7.95 ppm, was attributed to the hydrogen bonds in silanol groups; the signal at 5.73 ppm was assigned to CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> groups and the peaks at 2.68 and 1.64 to Si-CH<sub>2</sub> and Si-CH<sub>3</sub> groups, respectively (13, 19, 20).

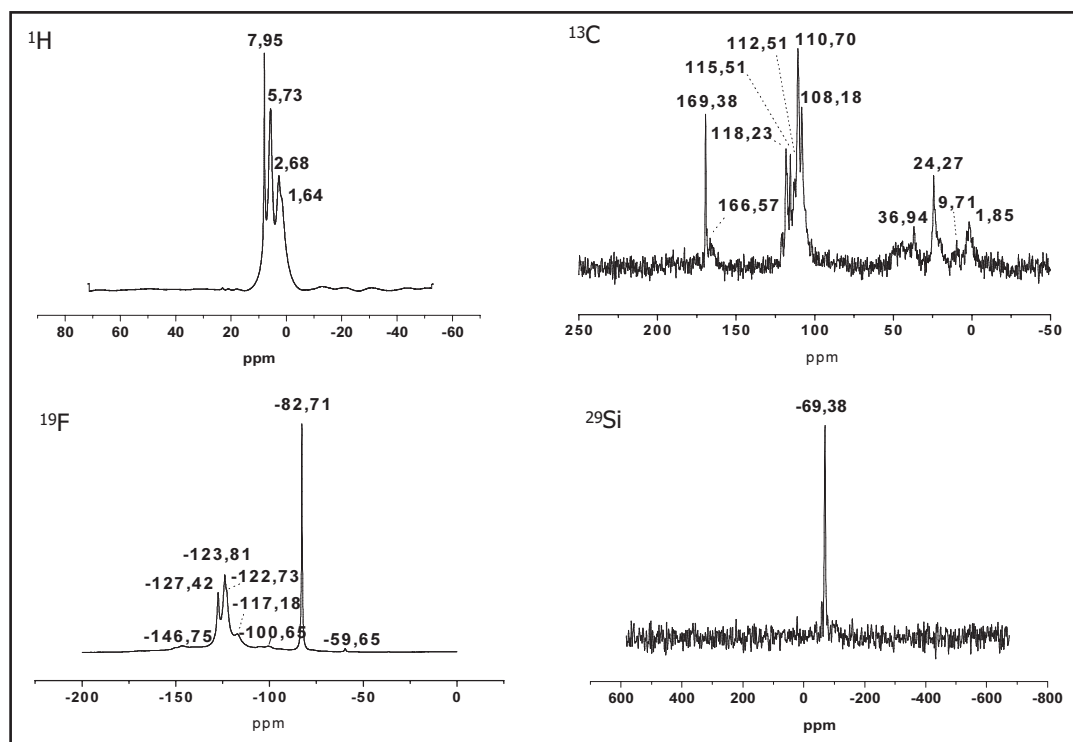


Figura 2. Espectros RMN MAS:  $^1\text{H}$ , superior izquierda;  $^{13}\text{C}$ , superior derecha;  $^{19}\text{F}$ , inferior izquierda y  $^{29}\text{Si}$ , inferior derecha  
 Figure 2. MAS NMR spectra: upper left,  $^1\text{H}$ ; upper right,  $^{13}\text{C}$ ; lower left,  $^{19}\text{F}$  and lower right,  $^{29}\text{Si}$

Las bandas más intensas del espectro  $^{13}\text{C}$  RMN MAS del *antigraffiti* reticulado, corresponden a grupos fluorados  $\text{CF}_2$  (108,18, 110,70, 112,51, 115,51 ppm) y  $\text{CF}_3$  (118,23 ppm), si bien aparecen otras menos intensas de grupos alquilo, unidos a  $\text{CF}_2$ , 36,94 ppm, a otros grupos  $\text{CH}_2$ , 24,27 ppm ( $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$ ) y a Si, 9,71 ppm ( $\text{Si-CH}_2$ ), 1,85 ppm ( $\text{Si-CH}_3$ ) (20, 21, 22, 23). La señal a 169,38 ppm es asignada por numerosos autores a grupos CO (24, 25), sin embargo en nuestro caso y de acuerdo a B. Otazaghine *et al.* (2005) (26), se podría corresponder con grupos terminales  $\text{CF}_2$ .

En el espectro de  $^{29}\text{Si}$ , se observa una señal a -69,38 ppm, que corresponde a estructuras del tipo T3 ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})_3$ ), que indican que el producto está polimerizado (20).

El espectro de  $^{19}\text{F}$  presenta una señal muy intensa en -82,71 que corresponde a grupos  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ , el resto de las señales pertenecen a grupos  $\text{CF}_2$ :  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  (-127,42 ppm),  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  (-123,81 ppm) y a  $\text{CF}_2\text{-CH}_2$  (-117,81 ppm) (25).

El análisis químico del tratamiento polimerizado revela el elevado contenido en F (48,6% peso) del *antigraffiti*, confirmando los datos obtenidos por  $^{13}\text{C}$  RMN MAS en la que se han registrado principalmente señales caracterís-

*The most intense bands on the  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectrum for the reticulated anti-graffiti coating were found to correspond to  $\text{CF}_2$  (108.18, 110.70, 112.51, 115.51 ppm) and  $\text{CF}_3$  (118.12 ppm) fluorinated groups, although other less intense signals also appeared, attributed to alkyl groups bonded to  $\text{CF}_2$  (36.94 ppm), other  $\text{CH}_2$  groups such as  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$  (24.27 ppm) and to Si, (9.71 ppm -  $\text{Si-CH}_2$ ) (1.85 ppm -  $\text{Si-CH}_3$ ) (20, 21, 22, 23). Many authors have assigned the signal at 169.38 ppm to CO groups (24, 25). In this study, however, further to B. Otazaghine *et al.* (2005), it was felt that it may correspond to terminal  $\text{CF}_2$  groups.*

*The signal at -69.38 ppm on the  $^{29}\text{Si}$  spectrum corresponding to T3-type structures ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OSi})_3$ ) was an indication that the coating was polymerized (20).*

*The  $^{19}\text{F}$  spectrum exhibited a very intense signal at -82.71 ppm corresponding to  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  groups. The other signals were attributed to  $\text{CF}_2$  groups:  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  (-127.42 ppm),  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  (-123.81 ppm) and  $\text{CF}_2\text{-CH}_2$  (-117.81 ppm) (25).*

*The chemical analysis of the anti-graffiti polymer revealed a high F content (48.6% by weight), confirming the  $^{13}\text{C}$  MAS NMR findings, in which signals characteristic of  $\text{CF}_2$  and  $\text{CF}_3$  prevailed. The C content was 26.17% and*

ticas de grupos  $CF_2$  y  $CF_3$ . El contenido en C es del 26,17% en peso y el de H es del 2,11%. A través de TG en atmósfera de aire y nitrógeno, se ha determinado el porcentaje de  $SiO_2$ , siendo 7,96% y 6,49% respectivamente.

### 3.2. Caracterización de los materiales pétreos

#### 3.2.1. Caracterización petrológica y mineralógica

La caliza Blanco Paloma es una oosparita (27) calcítica (Figura 3) con escasa pero variada presencia de fósiles: briozoos, placas de equinodermos, algún molusco y foraminífero, con pequeñas impurezas de silicatos amorfos, detectadas por la banda de absorción de vibraciones Si-O en el espectro FTIR. Los datos de TG indican un contenido del 94% en peso de  $CaCO_3$  en la caliza, confirmado por DRX.

De la caracterización petrográfica del granito Gris Quintana se concluye que se trata de un monzogranito (mayor proporción de plagioclasas que de feldespato potásico) de textura inequigranular seriada. Sus componentes principales son, cuarzo, plagioclasas, feldespato potásico (ortoclasa) y biotita, esta última alterada a clorita. Las plagioclasas que se distinguen por su maclado polisintético y por su zonado (Figura 3) están también algo alteradas al igual que la ortosa (aspecto moteado debido a inclusiones finas de micas). Se ha observado alguna textura antipertítica de exolución en plagioclasas. En el estudio por DRX se identifican: cuarzo, ortoclasa, plagioclasas, biotita y clorita.

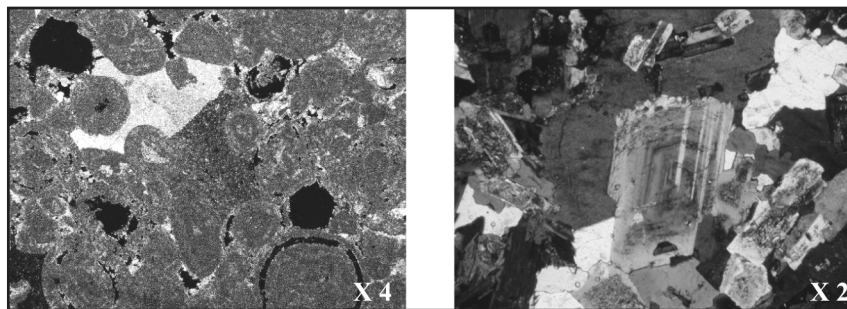


Figura 3. Microfotografías de la caliza (izquierda) y el granito (derecha).  
Figure 3. Limestone (left) and granite (right) microphotographs.

#### 3.2.2. Caracterización física e hídrica de los substratos sin y con tratamiento

La cantidad de producto consumido por la caliza, cuando se aplicó con brocha sobre la superficie de tres probetas fue de  $152,46 \pm 26,04$  g/m<sup>2</sup> y  $41,92 \pm 0,36$  g/m<sup>2</sup> en el granito, siendo el producto activo  $23,20 \pm 4,37$  g/m<sup>2</sup> y  $9 \pm 4,31$  g/m<sup>2</sup>, respectivamente. La profundidad de

the H content 2.11%, by weight. The percentage of  $SiO_2$  found by TG analysis in nitrogen and air was 7.96% and 6.49%, respectively.

### 3.2. Stone characterization

#### 3.2.1. Petrological and mineralogical characterization

Blanco Paloma (Figure 3) is a calcitic oosparite (27) with a scant but varied fossil content: bryozoa, echinoderm plates, a few molluscs and foraminifera with tiny amorphous silicate impurities that appeared on the FTIR spectrum in the form of an Si-O vibration band. The TG data showed the limestone content to be 94%, a finding confirmed by the XRD analysis.

On the grounds of its petrographic characterization, Gris Quintana granite was identified as a monzogranite (lower proportion of plagioclase than potassium feldspar) with a sequenced, unevenly granulated texture. Its main components were observed to be quartz, plagioclase, potassium feldspar (orthoclase) and chlorite-altered biotite. The plagioclase, characterized by polysynthetic twinning and zoning (Figure 3), was also altered, as was the orthoclase (spotting due to thin mica inclusions). The plagioclase was observed to exhibit some exsolution antiperthitic growths. The XRD study identified quartz, orthoclase, plagioclase, biotite and chlorite

#### 3.2.2. Physical characterization and water behaviour of coated and uncoated substrates

When brushed on to the surface of three specimens, the amount of coating consumed by the limestone was  $152.64 \pm 26.05$  g/m<sup>2</sup>, while the granite absorbed  $41.92 \pm 0.36$  g/m<sup>2</sup>; the active product amounted to  $23.20 \pm 4.37$  g/m<sup>2</sup> and  $9 \pm 4.31$  g/m<sup>2</sup>, respectively. The penetra-

penetración del tratamiento, determinada a partir del análisis de F detectado por SEM/EDX, fue de 10 µm en la caliza, mientras que en el granito permanece en superficie, al no haberse detectado a ninguna profundidad.

Las coordenadas cromáticas de los sustratos antes y después de aplicar el tratamiento se muestran en la Tabla 2. La caliza se caracteriza por su alta luminosidad ( $L^* > 90$ ). El valor de la coordenada  $b^*$ , indica que su tono es blanco tendiendo ligeramente al amarillo. La luminosidad del granito es menor, siendo muy bajo el valor de la coordenada  $a^*$  y no tanto el de  $b^*$ , de acuerdo al tono grisáceo del material.

Tras la impregnación, las superficies de ambos sustratos se amarillean ( $\Delta b^* > 0$ ), la luminosidad desciende ligeramente ( $\Delta L^* < 0$ ) y el brillo se duplica. El cambio de color que se determinó a partir de  $\Delta E^*$  (16), es pequeño en la caliza. En el granito  $\Delta E^* > 5$  (cambio de color perceptible por el ojo), es debido a su naturaleza polimineral.

tion depth of the coating, determined by detecting fluorine with SEM/EDX was 10 µm in the limestone. The product remained on the surface of the granite, for F was not detected at any depth.

Table 2 gives the colour coordinates for the coated and uncoated substrates. The limestone was characterized by its high brightness value ( $L^* > 90$ ). The  $b^*$  coordinate value indicated a slight yellowish component in its generally white hue. Brightness was lower in the granite, which had a very low  $a^*$  coordinate and moderate  $b^*$  coordinate value, in keeping with its grey hue.

After coating, both surfaces turned more yellow ( $\Delta b^* > 0$ ) and their brightness declined slightly ( $\Delta L^* < 0$ ) while their gloss doubled. The colour change determined from the  $\Delta E^*$  value (16) was small in limestone. The  $\Delta E^*$  value found for granite,  $> 5$  (colour change perceptible to the naked eye), was a result of its multi-mineral composition.

Tabla 2 / Table 2  
Parámetros cromáticos de los sustratos. Media de 9 medidas, 3 por probeta.  
Substrate chromatic parameters. Mean of nine measurements, three per specimen.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	UB
<b>Caliza / limestone</b>	90.43 ± 0.30	1.32 ± 0.10	7.38 ± 0.11		9.7 ± 1.5
<b>caliza tratada / treated limestone</b>	88.94 ± 0.33	1.59 ± 0.05	8.63 ± 0.34	1.96 ± 0.46	18.3 ± 4.8
<b>Granito / granite</b>	72.58 ± 2.02	0.05 ± 0.17	2.40 ± 0.44		0.2 ± 0.1
<b>granito tratado / treated granite</b>	66.98 ± 2.28	0.35 ± 0.11	3.87 ± 0.49	5.85 ± 2.17	0.4 ± 0.2

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}. \text{ UB} = \text{unidades de brillo} / \text{bright units}$$

La porosidad accesible al agua de los sustratos, 7% en la caliza y 0,5% en el granito, no disminuye tras la aplicación del tratamiento protector, siendo el coeficiente de saturación del 100%, antes y después de aplicar la impregnación. La porosimetría de mercurio indica una porosidad del 11,05% (vol) para la caliza y de un 1,49% (vol) para el granito, valores que apenas cambian (10,49% y 1,46%) después de tratados los sustratos con el *antigraffiti*. Este hecho señala la poca profundidad que alcanza el tratamiento en ambos sustratos, como se comprobó con los estudios de microscopía electrónica.

El ensayo de la pipa, que determina la cantidad de agua absorbida a baja presión por las superficies (Figura 4), revela una importante reducción de la absorción tras la aplicación del tratamiento protector en ambos sustratos, del orden del 65% en el granito y del 53% en la caliza. De acuerdo a S.O. Nwaubani y J. Dumbelton (2001) (28) la absorción de 0,35 kg/m<sup>2</sup>/h de agua no debe ser excedida en superficies porosas bien protegidas. La caliza

Water-accessible porosity, 7% in limestone and 0.5% in granite, did not decline after application of the protective treatment, while the saturation coefficient was 100% both before and after the stone was coated. The mercury intrusion porosimetry findings, 11.05% (vol.) porosity for limestone and 1.49% for granite, barely changed (10.49% and 1.46%) after the anti-graffiti coating was applied to the substrate, corroborating the electron microscopic findings to the effect that product penetration was scant in both types of stone.

The pipe test, which determines low pressure water absorption across surfaces (Figure 4), revealed substantially lower absorption in the substrates after coating, on the order of 65% for granite and 53% for limestone. According to S.O. Nwaubani and J. Dumbelton (2001) (28), water absorption should not exceed 0.35 kg/m<sup>2</sup>/h on well-protected porous surfaces. The limestone exceeded this limit both before and after treatment, with low



antes y después de ser tratada, supera este umbral, siendo los valores de absorción de agua a baja presión de 2,17 y 1,03 kg/m<sup>2</sup>/h respectivamente, a diferencia del granito que sin la necesidad del tratamiento superficial posee un correcto grado de protección hidrofóbica (0,29 kg/m<sup>2</sup>/h) .

pressure water absorption values of 2.17 and 1.03 kg/m<sup>2</sup>/h, whereas the granite was essentially waterproof even prior to coating (0.29 kg/m<sup>2</sup>/h).

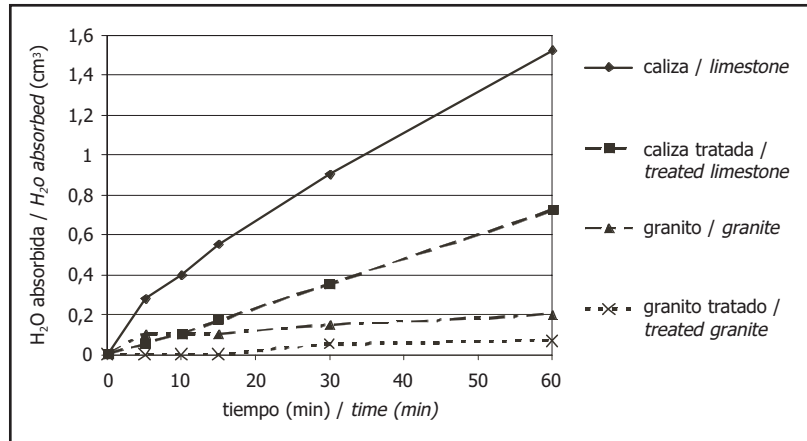


Figura 4. Evolución con el tiempo del agua absorbida a baja presión por la superficie de los sustratos antes y después de la aplicación del tratamiento protector.

Figure 4. Low pressure water absorption on substrate surfaces before and after application of the protective coating.

El tratamiento *antigraffiti* no produce cambios significativos en la permeabilidad al vapor de agua del material. El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua a 20 °C, es menor en el granito que en la caliza (0,5 y 6,5 g cm/m<sup>2</sup> mmHg día, respectivamente) y disminuye tras la aplicación del producto protector, un 15% en la caliza y un 1% en el granito. Esta reducción de la permeabilidad se asocia con la mínima disminución de la porosidad de los sustratos tras la impregnación (un 5% en la caliza y un 1% en el granito), que afecta únicamente a los poros de menor diámetro, de 1 a 0,01 µm, en el caso de la caliza y de 1 a 0,1 µm en el del granito, y que está relacionada con la naturaleza nanométrica del tratamiento (29), que protege los sustratos superficialmente sin llegar a sellar los poros, lo que explica los mínimos cambios en la porosidad y el ligero descenso de la permeabilidad.

The anti-graffiti treatment caused no significant change in water vapour permeability in the stone. The water vapour permeability coefficient at 20 °C, lower in granite than in limestone (0.5 and 6.5 g cm/m<sup>2</sup> mmHg day, respectively), declined after application of the protective coating, by 15% in limestone and 1% in granite. This reduction in permeability was related to the minimal decline in substrate porosity after coating (5% in the limestone and 1% in the granite), which affected only the smallest pores, the ones with diameters of 1 to 0.01 µm in limestone and 1 to 0.1 µm in granite. Moreover, the nanometric nature of the coating (29), which protects the stone surface without sealing off the pores, would explain this minimal change in porosity and slight decline in permeability.

Los resultados del ensayo de la gota indican que el porcentaje de agua repelida por las superficies tratadas, es del 100% en ambos casos.

According to the results of the droplet absorption test, the treated surfaces repelled 100% of the water in both cases.

La determinación de los ángulos de contacto dinámico de avance y retroceso de los materiales pétreos antes y después de su impregnación permite evaluar la eficacia hidrofugante del tratamiento protector (Tabla 3).

The advancing and receding dynamic contact angles found for the stone materials before and after coating provided a basis for evaluating the effectiveness of the protective coating as a water repellent (Table 3).

El ángulo de avance es el mayor de los ángulos de contacto y se correlaciona por tanto, con la porción de la superficie más hidrofóbica, el de retroceso es por contra

The advancing angle, the larger of the contact angles, is therefore related to the most water repellent portions of a surface, while the receding angle, the smaller, is rela-

el menor, y se relaciona con las zonas de mayor energía, donde se produce la absorción de agua (12). Los valores del ángulo de avance de la caliza sin tratar son similares a los determinados por M. Brugnara *et al.* (2004) (11) en el mármol de Candoglia y algo superior al de la caliza medida por M. Álvarez de Buergo y R. Fort (2001) (10), mientras que el ángulo de retroceso no se ha podido determinar. En relación al granito, no se han encontrado datos en la bibliografía respecto a valores del ángulo dinámico, sin embargo los determinados en el vidrio, material de naturaleza silíceo como el granito y con nula capacidad de absorción de agua, se asemejan.

*ted to higher energy areas where water absorption takes place (12). The advancing angle values for the uncoated limestone were similar to the findings reported by M. Brugnara et al. (2004) (11) for Candoglia marble and somewhat higher than for the limestone measured by M. Álvarez de Buergo and R. Fort (2001), while the receding angle could not be determined. No dynamic angle values could be found in the literature for granite, although the findings for glass, like granite a siliceous material with nil water absorption capacity, were similar.*

Tabla 3 / Table 3  
 Ángulo de contacto dinámico de avance ( $\theta_a$ ), de retroceso ( $\theta_r$ ) e histéresis ( $\theta_h$ ), del vidrio y de los substratos antes y después de la aplicación del *antigraffiti*, expresado en grados ( $^\circ$ ). Media de 4 medidas.  
*Advancing ( $\theta_a$ ) and receding ( $\theta_r$ ) dynamic contact angle and hysteresis ( $\theta_h$ ) of glass and the coated and uncoated substrates, expressed in degrees ( $^\circ$ ). Mean of four measurements*

	Sin tratar / without treatment			Tratadas / treated		
	$\theta_a$ ( $^\circ$ )	$\theta_r$ ( $^\circ$ )	$\theta_h$ ( $^\circ$ )	$\theta_a$ ( $^\circ$ )	$\theta_r$ ( $^\circ$ )	$\theta_h$ ( $^\circ$ )
<b>Vidrio / glass</b>	42.31 $\pm$ 0.54	35.00 $\pm$ 1.58	7.31 $\pm$ 2.12	121.45 $\pm$ 7.56	56.20 $\pm$ 4.97	65.26 $\pm$ 11.95
<b>Caliza / limestone</b>	62.02 $\pm$ 9.46	s.d.	s.d.	102.60 $\pm$ 7.12	62.82 $\pm$ 5.72	40.01 $\pm$ 2.12
<b>Granito / granite</b>	31.88 $\pm$ 4.54	20.75 $\pm$ 8.30	11.14 $\pm$ 8.38	123.34 $\pm$ 7.22	53.04 $\pm$ 7.67	70.30 $\pm$ 9.76

s.d. sin definir / non defined

Tras la aplicación del producto fluorado, se produce un incremento de los ángulos de avance y de retroceso, siendo muy similares las medidas obtenidas en el granito y el vidrio. Esto revela una importante mejora del comportamiento de los materiales pétreos frente a la absorción de agua, tal y como se ha señalado previamente en el ensayo de absorción de agua a baja presión, aun cuando el método de aplicación empleado (brocha) no ha rellenado la mayor parte de los poros de las muestras.

*Both the advancing and receding values increased after applying the fluorinated product, with very similar values found for the granite and the glass. Such findings denote a substantial improvement in water absorption behaviour, even though when brushed on, as in this case, the coating did not plug most of the pores in the stone specimens.*

### 3.3. Estudio de la eficacia *antigraffiti*

### 3.3. Study of anti-graffiti effectiveness

Los tratamientos *antigraffiti* deben ser estables para repetidos ciclos de limpieza de *graffiti*, que eviten la retirada, reparación y aplicación de un nuevo recubrimiento, con la consiguiente disminución de costes de las sucesivas operaciones. Por este motivo los substratos fueron sometidos a sucesivos episodios de pintada-limpieza, hasta completar cuatro, siendo determinados nuevamente los parámetros cromáticos, tras la consecución de cada uno de ellos.

*Anti-graffiti treatments should be durable enough to withstand numerous cleaning cycles and thereby save on the costs involved in removal, repair and re-application. The stones were therefore subjected to four painting-cleaning cycles, measuring the chromatic parameters after each.*

A pesar de la distinta naturaleza de los materiales impregnados, el grado de limpieza alcanzado por las superficies de los dos substratos (estimado a partir de la medida de  $\Delta E^*$ ), es similar tras efectuar la primera limpieza, siendo la pintura negra la más difícil de limpiar en ambos substratos, especialmente en la superficie del gra-

*Despite the differences in the nature of the materials used, the thoroughness of the surface cleaning (estimated from the  $\Delta E^*$  measurements) was similar after the first cycle. Black paint proved to be the most difficult to*

nito, donde la variación total del color supera las 10 unidades (Tabla 4).

remove in both cases, particularly on the granite where total colour variation was over 10 units (Table 4).

Tabla 4 / Table 4  
 Variación global de color de las superficies de la caliza y granito, tras efectuar repetidos ciclos de limpieza de tres esmaltes, rojo, verde y negro. Media de 3 medidas.  
 Overall colour variation on limestone and granite surfaces after several cleaning cycles to remove red, green and black enamel paint. Mean of three measurements.

Limpieza/ cleaning	$\Delta E^*$ caliza/limestone			$\Delta E^*$ granito/granite		
	Rojo/red	Verde/green	Negro/black	Rojo/red	Verde/green	Negro/black
1º	8.63 ± 0.82	7.62 ± 1.28	9.51 ± 0.47	6.37 ± 3.23	8.31 ± 5.29	14.62 ± 1.69
2º	7.74 ± 1.38	8.49 ± 0.56	6.92 ± 0.65	15.17 ± 7.64	9.45 ± 2.98	13.07 ± 1.05
3º	7.72 ± 0.17	10.31 ± 2.40	10.18 ± 1.36	16.35 ± 2.86	14.13 ± 4.12	15.16 ± 1.53
4º	12.32 ± 2.07	10.93 ± 2.38	11.01 ± 1.62	23.99 ± 5.75	15.60 ± 2.96	19.55 ± 4.83

En la caliza sólo tras el cuarto ciclo se supera este valor llegando a un máximo de 12,32 unidades, en la caliza pintada inicialmente de rojo, mientras que en el granito, ya en el segundo ciclo las variaciones de color alcanzan un máximo también en la probeta roja, de 15,17 unidades (Tabla 4). Este hecho deriva del acabado rugoso de la superficie de las probetas de 4x4x16 cm de granito con Ra superiores en muchos casos a las 75  $\mu\text{m}$ , frente a los 1,89  $\mu\text{m}$  de media de la caliza (en las probetas de ambos substratos empleadas en la determinación del ángulo de contacto, los valores de rugosidad son similares a los de las probetas de caliza de mayores dimensiones, empleadas en la determinación de color), que dificulta la limpieza de los restos de pintura retenida. Tampoco en la caliza, substrato más poroso, la limpieza es totalmente efectiva porque el esmalte queda atrapado en los poros, sin embargo el tratamiento la facilita al quedar menos adheridas las pinturas a las partes más lisas de las superficies.

This value was not exceeded in the limestone until after the fourth cycle, when a maximum of 12.32 units was reached for stone initially painted red. The colour variations peaked in the granite after the second cycle, likewise in the red specimen, at 15.17 units (Table 4). The differences found were due to the rough finish on the 4x4x16 cm granite specimens, with Ra values of over 75  $\mu\text{m}$  in many cases compared to 1.89  $\mu\text{m}$  in limestone (in both stones, the roughness values of the specimens used to determine the contact angle were similar to the values of the larger limestone specimens used to determine colour), which made the traces of retained paint harder to remove. Cleaning was not entirely effective in the more porous limestone either, because the enamel tended to become trapped in the pores. Nonetheless, the coating facilitated graffiti removal because the paint bonded less tightly to the smoother areas of the treated surfaces.

Tras completarse los cuatro ciclos, la pintura roja, es la que provoca la mayor variación de color total, seguida de la negra y la verde, en ambos substratos (Tabla 4). Además tras la limpieza se oscurecen las superficies ( $L^*$  disminuye) y se incrementa el valor de la coordenada  $b^*$  (eje amarillo).

After the four cycles, red paint was found to cause the greatest variation in total colour in both stones, followed by black and green (Table 4). Moreover, the surfaces darkened ( $L^*$  declined) and the  $b^*$  coordinate (yellow axis) value grew after cleaning.

La limpieza de la caliza disminuye el brillo de las superficies tratadas, alcanzado incluso valores próximos a los del material pétreo, sin impregnar tras la limpieza de los esmaltes verde y negro. La limpieza del granito disminuye el brillo de las superficies tratadas (0,4 unidades) hasta valores propios de la piedra desprotegida, no siendo significativas las pequeñas variaciones en los distintos ciclos.

In limestone, the removal of green and black paint reduced the gloss of the treated surfaces to values close to the figures recorded for the original stone. Cleaning lowered the gloss of the coated granite (0.4 units) to values characteristic of the uncoated stone, while the minor inter-cycle variations were not significant.

Una vez determinados los cambios en las características ópticas del soporte, se evaluó la posible permanencia de las propiedades hidrofugantes conferidas por la impregnación a las superficies de los materiales pétreos, midien-

The dynamic contact angle of the specimens was measured after the paint had been cleaned to ascertain whether the water repellence afforded by the coating remai-

do el ángulo de contacto dinámico de las probetas ya limpias de pintura También se obtuvieron medidas en las muestras pintadas (Tabla 5).

*ned intact. The painted samples were also measured (Table 5).*

Tabla 5 / Table 5  
 Ángulo de contacto dinámico de avance ( $\theta_a$ ) y retroceso ( $\theta_r$ ), en la caliza y el granito pintados con tres esmaltes y tras la limpieza de las pinturas, expresado en grados ( $^\circ$ ).  
*Advancing ( $\theta_a$ ) and receding ( $\theta_r$ ) dynamic contact angles for limestone and granite before and after removal of three colours of paint, expressed in degrees ( $^\circ$ )*

	Pintadas / painted		Limpias / cleaning		
	Ángulo / angle ( $^\circ$ )	Caliza / limestone	Granito / granite	Caliza / limestone	Granito / granite
<b>Rojo / red</b>	$\theta_a$	79.52	106.24	83.41	116.87
	$\theta_r$	54.37	51.13	46.00	41.40
<b>Verde / green</b>	$\theta_a$	100.55	93.77	95.67	103.30
	$\theta_r$	55.47	43.94	57.27	52.50
<b>Negro / black</b>	$\theta_a$	91.74	94.66	96.74	110.88
	$\theta_r$	59.23	54.00	48.61	42.70

La presencia de pinturas recubriendo la superficie de las probetas disminuye el ángulo de avance y de retroceso de los materiales tratados, este último en mayor medida.

*The presence of paint on the specimen surface reduced the advancing and especially the receding angle of the coated stone.*

Tras la limpieza de las pintadas el valor del ángulo de avance y el de retroceso en los dos sustratos tratados se recupera aunque sin alcanzar los valores iniciales de las piedras protegidas. La presencia de F en las superficies de la caliza analizadas por EDX, indica la permanencia del tratamiento protector tras la limpieza (30).

*After the paint was removed, the advancing and receding angle values rose in the two substrates treated, although not to the initial values of the coated stone. The presence of F on the limestone surface analyzed by EDAX confirmed that the coating remained in place after cleaning (30).*

#### 4. CONCLUSIONES

#### 4. CONCLUSIONS

El siloxano fluorado actúa como protector de la superficie tanto de la caliza como del granito, mejora la hidrofobicidad, reduce su capacidad de absorber agua sin modificar sensiblemente su color y permeabilidad al vapor, y dificulta la adhesión de pintura al sustrato.

*Fluorinated siloxane provides a protective coating for both limestone and granite, improving water repellence, lowering water absorbability without perceptibly changing their colour or water vapour permeability, and hindering the adherence of paint to the substrate.*

La caliza, material más poroso y con mayor capacidad de absorción de agua que el granito, incluso tras la aplicación del tratamiento, presenta un mejor comportamiento tras la limpieza, tal y como revelan los resultados de determinación de los parámetros cromáticos tras efectuar repetidos ciclos de pintada-limpieza. Las diferencias de rugosidad de ambos sustratos justifican la mayor eficacia del *antigraffiti*, al ser aplicado sobre la caliza.

*Limestone, more porous and with greater water absorbability than granite, even after coating, performed better after cleaning, according to the chromatic parameters determined after several painting-cleaning cycles. The greater effectiveness of the anti-graffiti coating on the limestone can be explained by the differences in surface roughness.*

#### AGRADECIMIENTOS

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por financiar el proyecto MAT 2003-08343. Al CSIC, a través de la Red Temática de Patrimonio y al Fondo Social Europeo por

*This research was funded by the Spanish Ministry of Science and Technology under project MAT 2003-08343. The Spanish National Research Council, through the*

co-financiar la beca-contrato predoctoral I3P de P.M. Carmona-Quiroga. A Rafael Fort por facilitar el uso del equipamiento para la determinación del ángulo de contacto.

*Heritage Subject Network, and the European Social Fund co-financed P.M. Carmona-Quiroga's pre-doctorate internship contract. The authors wish to thank Rafael Fort for the use of the contact angle equipment.*

## BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) D'Alessio, A., Turchi, F., Narducci, P., Vergamini, P., Ciardelli, F. y Catanorchi, S.: "Fluorinated polymers as stone-protective materials: an FTIR study on intermolecular interactions", *Polymer Internacional*, vol. 53 (2004), pp. 1567-1571.
- (2) Ínigo, A. C., Vicente-Tavera, S. y Rives, V.: "Diseño estadístico aplicado a las propiedades hídricas como control de tratamientos de consolidación y/o hidrofugación sobre granitos", *Mater. Construcc.*, vol. 56, nº 281 (2006), pp 19-30.
- (3) Chiantore, O. y Lazzari, M.: "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers", *Polymer*, vol. 42 (2001), pp.17-27.
- (4) Chiantore, O., Lazzari, M., Aglietto, M., Castelvetro, V. y Ciardelli, F.: "Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings I. Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) and poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate-co-2-ethylhexyl methacrylate)s", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67 (2000), pp. 461-467.
- (5) Malshe, V.C., Elango, S., Bhagwat, S.S. y Maghrabi, S.S.: "Fluorinated acrylic copolymers: Part II: Polymeric surfactants", *Progress in Organic Coating*, vol. 53 (2005), pp. 212-216.
- (6) Dobkowski, Z. y Zielecka, M.: "The physicochemical characterization of fluoropolymer-modified polysiloxane coatings", *Polimery*, vol. 46, nº 11-12 (2001), pp. 835-839.
- (7) Brady Jr., R. F.: "Properties which influence marine fouling resistance in polymers containing silicon and fluorine ", *Progress in Organic Coating*, vol. 35 (1999), pp. 31-35.
- (8) Drioli, E., Gagliardi, R., Donato, L. y Checchetti, A.: "CoPVDF membranes for protection of cultural heritages", *Journal of Membrane Science*, vol. 102 (1995), pp. 131-138.
- (9) Moropoulou, A., Koulombi, N., Bakolas, A. y Haralampopoulos, G.: "Performance evaluation of conservation interventions to porous stone facades of historic buildings in heavily polluted urban centres", *Pittura e Vernici, European Coatings*, vol. 77, nº 12-13 (2001), pp. 19-28.
- (10) Álvarez de Buergo, M. y Fort, R.: "Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials", *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, (2001), pp. 258-266.
- (11) Brugnara, M., Degasperi, E., Della Volpe, C., Maniglio, D., Penati, A., Siboni, S., Toniolo, L., Poli, T., Invernizzi, S. y Castelvetro, V.: "The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241 (2004), pp. 299-312.
- (12) Brugnara, M., Della Volpe, C., Penati, A., Siboni, S., Poli, T. y Toniolo, L.: "Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone", *Annali di chimica*, vol. 93 (2003), pp. 881-888.
- (13) Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. y Simon, W.: "Espectroscopía de infrarrojo Tablas de elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Editorial Alhambra, (1980), pp. 178-229.
- (14) El Ola, S. M. A., Kotek, R., White, W.C., Reeve, J. A., Hauser, P. y Kim, J. H.: "Unusual polymerization of 3-(trimethoxysilyl)-propyl-dimethyloctadecyl ammonium chloride on PET substrates", *Polymer*, vol. 45 (2004), pp. 3215-3225.
- (15) Everaert, E. P. J. M., van der Mei, H. C. y Busscher, H. J.: "Adhesion of yeasts and bacteria to fluoro-alkylsiloxane layers chemisorbed on silicone rubber", *Colloids Surfaces B. Bionterfaces*, vol. 10 (1998), pp. 179-190.
- (16) Hozumi, A. y Takai, O.: "Preparation of silicon oxide films having a water-repellent layer by multiple-step microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, vol. 334 (1998), pp. 54-59.
- (17) Gumula, T., Paluszkiwicz, C. y Blazewicz, M.: "Structural characterization of polysiloxane-derived phases produced during heat treatment", *Journal of Molecular Structure*, vol. 704 (2004), pp. 259-262.
- (18) Medda, S. K., Kundu, D. y De, G.: "Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate.: Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol 318 (2003), pp. 149-156.
- (19) Fortes-Revilla, C., Blanco-Varela, M. T. y Martínez-Ramírez, S.: "Spectroscopic study of waterproofing on lime mortars", *Journal of Cultural Heritage* (in press).
- (20) Ameduri, B., Boutevin, B., Moreau, J. J. E., Moutaabbid, H. y Wong Chi Man, M.: "Hybrid organic-inorganic gels containing perfluoro-alkyl moieties", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 104 (2000), pp 185-194.
- (21) Schorn, C., Naumann, D., Scherer, H. y Hahn, J.: "Concepts in the NMR structural analysis of perfluoroalkyl groups: characterization of the bis(n-perfluoroalkyl)zinc compounds: Zn(n-C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>)<sub>2</sub>·2THF (m = 4, 6, 7, 8) and Zn(n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 107 (2001), pp. 159-169.
- (22) Církva, V., Améduri, B., Boutevin, B. y Paleta, O.: "Highly selective synthesis of [(perfluoroalkyl) methyl] oxiranes (by the addition of iodoperfluoroalkanes to allyl acetate)", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol 83 (1997), pp. 151-158.
- (23) Ma, Q. y Feng, S.: "Synthesis of a new kind of carbohydrate-modified polysiloxanes and its morphological transition of molecular aggregates in water", *Carbohydrate Polymers*, vol. 65 (2006), pp. 321-326.
- (24) Zhou, C.J., Guan, R.F. y Feng, S.Y.: "The preparation of a new polysiloxane copolymer with glucosylthioureylene groups on the side chains", *European Polymer Journal*, vol. 40 (2004), pp. 165-170.

- (25) Améduri, B., Boutevin, B., Kostov, G. K. y Petrova, P.: "Synthesis and polymerization of fluorinated monomers bearing a reactive lateral group. Part 4. Preparation of functional perfluorovinyl monomers by radical addition of functional mercaptans to 1,1,2-trifluoro-1,4-pentadiene", *Journal of Fluorine Chemistry*, 92 (1998), pp. 77-84.
- (26) Otazaghine, B., Sauguet, L. y Ameduri, B.: "Synthesis and copolymerisation of fluorinated monomers bearing a reactive lateral group: Part 21. Radical copolymerisation of vinylidene fluoride with 2-hydroperfluorooct-1-ene", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 126 (2005), pp. 1009-1016.
- (27) Folk, R. L.: "Spectral subdivision of limestones types", *Classification of Carbonate Rocks*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, W.E. Ham (editor.), (1962), pp. 62-84
- (28) Nwaubani, S. O. y Dumbelton, J.: "A practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures", *Construction and Building materials*, vol. 15 (2001), pp. 199-212.
- (29) Protectosil Antigraffiti brochure: Surface protection just like Nature's. Permanent, invisible protection against graffiti. [http://www.protectosil.com/pub/NR/rdonlyres/7DDF75A5-7CEE-4414-8296-651FB779B9C3/0/Antigraffiti\\_Esafe.pdf](http://www.protectosil.com/pub/NR/rdonlyres/7DDF75A5-7CEE-4414-8296-651FB779B9C3/0/Antigraffiti_Esafe.pdf), octubre 2007.
- (30) Carmona Quiroga, P. M., Martínez Ramírez, S., Blanco Varela, M. T. y Fort, R.: "Valuation of the effectiveness of an *antigraffiti* product applied to "Blanco Paloma" limestone", *Proceedings of the International Conference on Heritage, Weathering and Conservation*, Madrid 21-24 junio 2006, vol. 2, pp. 785-790. Fort, R. & al. Eds.

\* \* \*