



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 381 831**

51 Int. Cl.:
C01B 25/40 (2006.01)
C01B 25/38 (2006.01)
C04B 22/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02005371 .6**
96 Fecha de presentación : **15.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1241131**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.09.2002**

54 Título: **Uso de fosfatos de aluminio polímeros en formulaciones de revoque.**

30 Prioridad: **16.03.2001 DE 101 13 287**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es: **BK Giuliani GmbH**
Giulinistr. 2
67065 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Weber, Siegbert;**
Wahl, Freidrich y
Staffel, Thomas

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 381 831 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 381 831 T3

DESCRIPCIÓN

Uso de fosfatos de aluminio polímeros en formulaciones de revoque.

5 En la bibliografía técnica se conocen ya los fosfatos de aluminio polímeros como reticulantes de vidrio soluble (silicato sódico/potásico).

10 El vidrio soluble era ya conocidos de los alquimistas de la Edad Media, que lo llamaban “*liquor silicum*” y desde aquella época se viene utilizando en múltiples aplicaciones como materia prima química, como auxiliar de proceso y como aglutinante mineral.

15 En el documento DE-22 30 175 se describe la fabricación y uso de fosfato de aluminio condensado. En este proceso se hacen reaccionar alúmina hidratada con ácido fosfórico, se seca por atomización el producto resultante y después se somete a recocido. Este producto es totalmente amorfo según análisis radiológico y tiene una densidad aparente de 50 a 200 g/l.

20 En el documento DE 41 03 773 C1 se describe una masa de sellado para uso en construcción, que se compone de una imprimación que se aplica sobre una obra de mampostería, p. ej. piedra calcárea, hormigón, hormigón de gas, revoque, y que consta de una capa gruesa selladora, con preferencia una capa gruesa de alquitrán-caucho, que se aplica sobre la imprimación. La imprimación descrita aquí contiene además vidrio soluble. En este documento no se describe el uso de fosfatos de aluminio polímeros como reticulantes.

25 En el documento DE-OS-29 13 263 se describe el sellado de una obra de mampostería mediante un recubrimiento de vidrio soluble.

Los procesos químicos de fraguado se producen p. ej. en el caso de pinturas de silicato, en las que el dióxido de carbono del aire penetra en una delgada capa de pintura y, con la formación de ácido silícico, provoca la reticulación de los silicatos y, de este modo, fija los pigmentos y las cargas de relleno a la base, formando una capa firme.

30 En el caso del revoque de silicato actúa el mismo mecanismo de fraguado, pero en este caso la capa del revoque es más gruesa y constituye una barrera para la difusión del dióxido de carbono, con lo cual el proceso de fraguado progresa con más lentitud. Puede ocurrir que precisamente en las épocas más frías del año, la reacción se ralentice tanto que el sistema ya no sea capaz de fraguar de forma efectiva.

35 Se plantea, pues, el objetivo de proporcionar un sistema de reticulación o fraguado efectivo para el revoque o enlucido, que produzca no solo una reticulación rápida, sino que sea eficaz incluso cuando las temperaturas son más bajas y la humedad ambiental es elevada. En el caso de un chaparrón, el revoque aplicado debería alcanzar también con mayor rapidez posible el estado fraguado, que la lluvia ya no disuelve.

40 Este objetivo se alcanza con la fabricación y el uso de fosfato de aluminio polímero como regulador del fraguado, en especial la reticulación de revoques, dicho fosfato de aluminio polímero tiene las propiedades siguientes:

- una proporción molar P/Al de 2:1 a 2,8:1,
- 45 - la proporción entre las formas B y A obtenidas por recocido se sitúa entre 2:1 y 9:1,
- la porción de material amorfo se sitúa entre el 15 y el 70%, con preferencia entre el 20 y el 50%,
- la distribución de tamaños de grano se sitúa entre 0,1 μm y 100 μm ,
- 50 - la porción soluble en agua es menor del 2%,
- el contenido en $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ es mayor del 1%.

55 El fosfato de aluminio polímero puede utilizarse tanto en forma de un polvo de partículas finas, como en forma de una suspensión o pasta anhidra. Como líquido para preparar la suspensión o fabricar la pasta son idóneos los disolventes hidrófilos anhidros, pudiendo el polvo en suspensión tener un contenido de sólidos de hasta el 75%. Para la suspensión se emplean, pues, los alcoholes de bajo peso molecular, solubles o insolubles en agua, los copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, los polímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, el mono- y el dimetilenglicol, los éteres de alquilo, en especial éteres de trietilenglicol-alquilo y éteres de dipropilenglicol-alquilo. La enumeración de líquidos no es completa, pero los disolventes idóneos que no se han nombrado se incluyen también dentro de la invención.

65 Para la fabricación de la suspensión es ventajosa la molienda del polvo en húmedo.

Desde el punto de vista técnico es especialmente indicado el uso de un molino de bolas.

ES 2 381 831 T3

Las ventajas del uso de fosfatos de aluminio polímeros como reticulantes se caracterizan porque el tiempo de fraguado puede regularse a través de la concentración del reticulante y a través de la elección del reticulante "idóneo" para cada sistema se puede ajustar el curso óptimo del fraguado.

- 5 La cantidad de fosfato de aluminio polímero como reticulante en una suspensión se sitúa según la invención entre el 0,5 y el 5% en peso, con preferencia entre el 1 y el 4% en peso, porcentaje referido a la cantidad de revoque.

La fabricación del fosfato de aluminio polímero se realiza con la utilización de ácido fosfórico e hidróxido de aluminio u óxido de aluminio técnicos y se caracteriza porque el hidróxido de aluminio o el óxido de aluminio se disuelven en ácido fosfórico concentrado, se seca la solución de dihidrogenofosfato de aluminio resultante en un aparato idóneo, p. ej. un secador de atomización, de tambor o de rodillos, y en un segundo paso del proceso se condensa este producto intermedio por deshidratación térmica, obteniéndose el polifosfato de aluminio. La presión del vapor de agua durante la deshidratación se sitúa por lo menos en 500 mbar; durante el recocido, el perfil de la temperatura recorre los pasos siguientes:

15

1er paso: no se superan los 150°C.

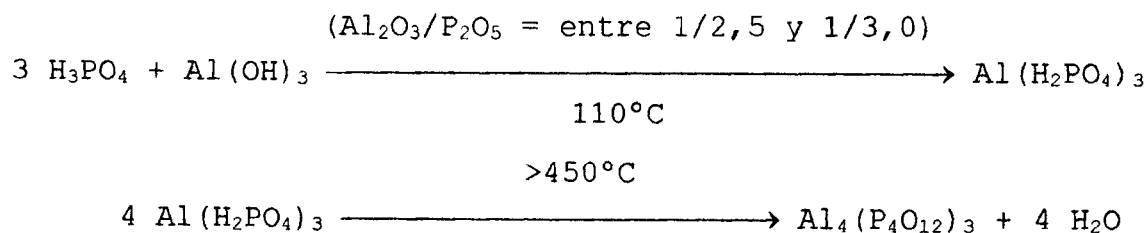
2º paso: de 300 a 500°C.

20

3er paso: de 500 a 700°C.

El curso de la reacción es el siguiente:

25



35

El segundo paso del proceso recién descrito es, en la práctica, un proceso complejo y la continuación del progreso de la condensación conduce a otros polifosfatos de aluminio, estructuralmente distintos. Se obtiene una mezcla de polifosfatos de aluminio polímeros de la forma A (polifosfato cíclico) y de la forma B (polifosfato lineal).

40

La proporción entre estas dos formas, A y B, y la porción existente de polifosfatos de aluminio amorfo se regula durante la producción y por ello se ajusta de modo específico a las finalidades de uso de la presente invención.

En el siguiente esquema pueden reconocerse bien las distintas etapas del recocido.

45

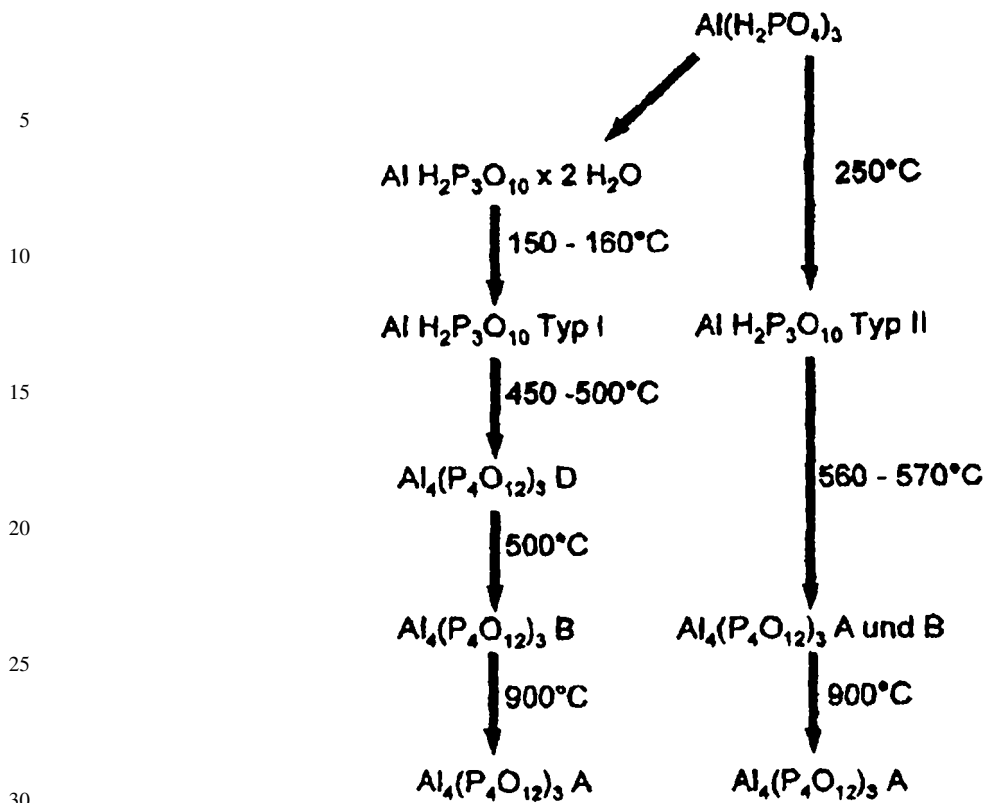
(Esquema pasa a página siguiente)

50

55

60

65



35 Los tipos de producto obtenidos, que son una mezcla de las formas A y B, son sólidos entre blancos y ligeramente grises, que por molienda pueden convertirse en polvos de partículas muy finas o que por suspensión pueden aplicarse en forma de suspensión o pasta anhidra.

40 Para la aplicación técnica se han consolidado hasta el presente dos tipos de producto, que a continuación se describen como producto 1 y producto 2. Estos productos no son idénticos con los productos intermedios del esquema anterior, denominados tipo I y II.

45 Con ello es ya posible extrapolar la aplicación del vidrio soluble a sistemas, que por su gran espesor de capa, hasta el presente prácticamente no podían reticularse en profundidad. De este modo se amplía en gran manera el abanico clásico de aplicaciones del vidrio soluble.

45 Producto 1

proporción molar P/Al = aprox. 2,8,

50 proporción entre formas B/A del $Al_4(P_4O_{12})_3$ = aprox. 8,

contenido en $AlH_2P_3O_{10} < 1\%$,

55 fracción soluble en agua $< 2\%$,

fracción amorfa $< 20\%$,

tamaño de grano $D_{50} < 30 \mu m$.

60 Producto 2

proporción molar P/Al = aprox. 2,8,

65 proporción entre formas B/A del $Al_4(P_4O_{12})_3$ = aprox. 3 V,

contenido en $AlH_2P_3O_{10} < 1-2\%$,

ES 2 381 831 T3

fracción soluble en agua < 2%,

fracción amorfa = aprox. 50%,

5 tamaño de grano $D_{50} < 30 \mu\text{m}$.

I. Determinación del comportamiento de fraguado por el método de los ultrasonidos

10 Se emplea el aparato de ensayo Ultrasonic BP - 7 de la empresa Steinkamp. Contiene una memoria de datos, de modo que, una vez finalizados los procesos de medición, se puedan leer los datos obtenidos con un PC y convertirse p. ej. con el programa Excel en un diagrama.

15 El aparato tiene conectados un emisor y un receptor de ultrasonidos. El principio consiste en que, en una probeta que cada vez está más reticulada o fraguada, la velocidad de la señal de ultrasonidos aumenta a medida que progresa el proceso de fraguado, es decir, evaluando el diagrama se constata que la curva de ultrasonidos indica el curso del fraguado de la probeta a lo largo del tiempo. Las dos sondas están metidas dentro de un molde de plástico, que presenta un orificio circular de 60 mm en la parte central, en dicho molde se introduce la masa a analizar, procurando que no tenga ocluidas burbujas de aire. Inmediatamente después del llenado se realiza la primera medición.

20 Ajuste del aparato:

distancia entre sondas = 10 mm,

25 intervalo entre mediciones = 3 minutos,

se guarda en memoria: el valor promedio de 5 mediciones.

30 El método de los ultrasonidos ha sido descrito por T. Staffel, G. Brix, "Estudio del comportamiento de fraguado de mezclas de cemento por el método de ultrasonidos", en Con. Chem. Journal, cuaderno 3, 1996.

Diagramas obtenidos

35 Las curvas de los diagramas indican la velocidad de los ultrasonidos dentro de una probeta en función del tiempo. Cuando la probeta o mezcla está todavía blanda, la velocidad de los ultrasonidos es pequeña, a medida que la probeta va fraguando, la velocidad de los ultrasonidos aumenta. De este modo pueden trazarse y compararse representaciones gráficas del curso del fraguado.

40 La medición del tamaño de grano se realiza con el aparato Master Sizer S (MAM 5004) de la empresa Malvern.

II. Ejemplos

45 1. *Procedimiento de obtención de fosfato de aluminio polímero en forma de polvo*

50 Se añaden con agitación 3,1 kg de hidróxido de aluminio (hidrato húmedo) a 13,5 kg de ácido fosfórico, que tiene un contenido de P205 del 60% y se ha precalentado a 70°C. La disolución de la alúmina hidratada es exotérmica. Se seca por atomización la solución transparente resultante. Para ello hay que prestar atención a que la temperatura del producto no rebase los 150°C. A continuación se condensa el fosfato de aluminio monómero en un secador calentado indirectamente, un secador de estantes, a 400°C durante un tiempo de residencia de 3 h y después a 600°C durante 30 minutos, para obtener el polifosfato de aluminio deseado. Hay que tener en cuenta que sobre el producto se mantiene una presión parcial de vapor de agua de 500 mbar. Después de enfriar se muele finamente el producto final hasta

55 obtener un tamaño de grano menor que 30 μm .

2. *Procedimiento de obtención de una suspensión o pasta del fosfato de aluminio polímero*

60 El producto del ejemplo 1 se vierte sobre una solución de 1-butanol (anhidro) con agitación a temperatura ambiente. La dosificación deberá ser lenta. Se forma una suspensión muy viscosa, de color algo gris, cuyos sólidos son del 70%.

Se ensayan los productos de la invención en revoques de silicato en dispersión, en especial además en revoques de resina sintética y en mortero de silicato resistente al ácido, para comprobar su idoneidad como reticulantes.

65 En los ejemplos 1-4 se ilustra el uso de fosfato de aluminio polímero en forma de pasta.

ES 2 381 831 T3

Ejemplo 1

En un revoque de silicato se emplea una pasta constituida por un 56% del fosfato de aluminio polímero y un 44% del polidiol 300. Por cada 100 g de revoque se añade con agitación 7,1 g de pasta. En el diagrama 1 se representa la acción del polvo reticulante en comparación con la pasta. La pasta tiene una acción ligeramente ralentizadora.

Ejemplo 2

Se añade una pasta, constituida por un 62,5% de fosfato de aluminio polímero y un 37,5% de un polialcohol, a un sistema de revoque. Se estudia la adición de dos cantidades: 4,8 g de pasta por 100 g de revoque y 3,1 g de pasta por 100 g de revoque. En el diagrama 2 se representa la regulabilidad del comportamiento de fraguado a través de la cantidad de pasta añadida.

Ejemplo 3

Se ensaya una pasta, constituida por un 60% de fosfato de aluminio polímero y un 40% de agua (que lleva un 1% de tilosa) y que, al cabo de un día, se añade a un revoque de silicato. Se añaden 6,66 g de pasta a 100 g de revoque. En el diagrama 3 se representa el curso de fraguado del polvo puro y el curso de la pasta.

Ejemplo 4

Se prepara una pasta (pasta 1) del 70% con 1-butanol y el fosfato de aluminio polímero; se prepara igualmente una pasta (pasta 2) con un polímero de bloques (polietilenglicol-polipropilenglicolpolietilenglicol) como líquido para la suspensión; y una pasta (pasta 3) con un 55% con polipropilenglicol. En las tres aplicaciones se añade igual cantidad de sustancia activa. En el diagrama 4 se representa el comportamiento de fraguado de un sistema de silicato.

Ejemplo 5

Se añade directamente con agitación el fosfato de aluminio polímero al revoque. En el diagrama 5 se representa el tiempo abierto (disponible hasta el vertido) del revoque cuando se le añade un 4%, un 3% y un 2% de reticulante.

Ejemplo 6

A un revoque se le añade en cada caso un 3% de fosfato de aluminio polímero en polvo. En el diagrama 6 se representa la acción del reticulante a 20°C y a 1°C.

Para los revoques de silicato en dispersión se emplea principalmente el producto de tipo 2.

En todos los revoques se pone de manifiesto un principio de acción similar. El revoque reacciona con el aglutinante silicato y solidifica su estructura. En función de la cantidad añadida puede regularse el tiempo abierto (disponible para la manipulación) del revoque de silicato.

Ejemplo 7

A un revoque de resina sintética de un contenido de aglutinante del 18% se le añade un 1% de fosfato de aluminio polímero. Antes de la aplicación del revoque se añade un 2,5% de vidrio soluble potásico. Con la masa resultante se recubren placas de ensayo y se mantienen en un frigorífico a 4°C. Después de 24 h se sacan las probetas y se comparan, constatándose que ha solidificado la probeta que tiene el aditivo, mientras que la otra probeta continúa blanda y sin fraguar.

La adición de fosfato de aluminio polímero a un revoque de resina sintética ha provocado un fraguado sorprendentemente rápido del revoque.

Los expertos entienden por revoque de resina sintética una pintura en dispersión o incluso una pintura plástica en dispersión, basada en dispersiones de polímeros y pigmentos, que se emplean como pinturas. Las pinturas en dispersión se denominan también pinturas de látex o incluso, de forma resumida, como pinturas de ligante. Las pinturas en dispersión no deben confundirse con los colorantes en dispersión.

En función de la formulación del correspondiente fabricante del revoque existirán diferencias en lo referente al tiempo de fraguado que cabe esperar.

ES 2 381 831 T3

Para poder dar un pronóstico general sobre las características de fraguado se ha trabajado en el laboratorio para preparar un sistema modelo, que permita descartar los factores externos, como puedan ser un sustrato absorbente o la evaporación en la superficie.

5 Esto se logra mediante un molde graduado de plástico, situado sobre una placa de vidrio. Una vez se ha llenado el molde con la mezcla a ensayar, se cierra el molde por arriba, de modo que la humedad no pueda escapar al exterior. Los cambios observados en el revoque son, pues, atribuibles únicamente al efecto del reticulante añadido.

10 En el diagrama de fraguado de revoques de silicato del ejemplo 5 se representa la variación de la concentración del reticulante. Si se mide el revoque sin añadirle reticulante, entonces este revoque permite una velocidad de ultrasonidos de 50 m/s. Se realizan ensayos añadiendo al revoque un 2%, un 3% y un 4% de reticulante. El reticulante en polvo se incorpora al revoque con agitación al principio (y se agita durante 30 s). Después se vierte enseguida en el molde y se inicia la medición.

15 El reticulante provoca un fraguado específico del revoque, pudiéndose regular el tiempo disponible para la manipulación mediante la cantidad añadida de reticulante.

20 La reacción tiene lugar incluso a temperatura más baja y con una humedad ambiental del 100%. Los ensayos realizados en una cámara climatizada a 1°C confirman estos pronósticos. Tanto el molde graduado como los cabezales de ultrasonidos y el revoque empleado se enfrían previamente a 1°C. A continuación se añade el reticulante al revoque frío y se inicia inmediatamente la medición.

Los resultados se recogen en el ejemplo 6.

25

Sistemas pulverulentos

30 El sistema de reticulante es todavía mejor para revoques pulverulentos, porque el reticulante puede añadirse a la mezcla de polvo del revoque durante la misma producción. En este caso se trata de un sistema monocomponente, al que solo falta añadirse el agua de amasado cuando llega el momento de la aplicación.

II. Ejemplos de aplicación técnica

35 a. *Aplicación de fosfato de aluminio polímero a revoque de silicato en dispersión*

Los conocimientos adquiridos con el proceso modelo se extrapolan a un sistema práctico. Para ello se extiende el revoque sobre las placas de ensayo en primer lugar sin reticulante y en segundo lugar con un 2% de reticulante.

40 A continuación se introducen las placas de ensayo recubiertas en una cámara climatizada a 1°C, donde se guardan durante 24 horas. En un segundo ensayo se exponen las placas recién recubiertas a la intemperie, en época de invierno, a una temperatura que está ligeramente por encima del punto de congelación, durante 24 horas.

45 A continuación se introducen las placas en un baño de agua.

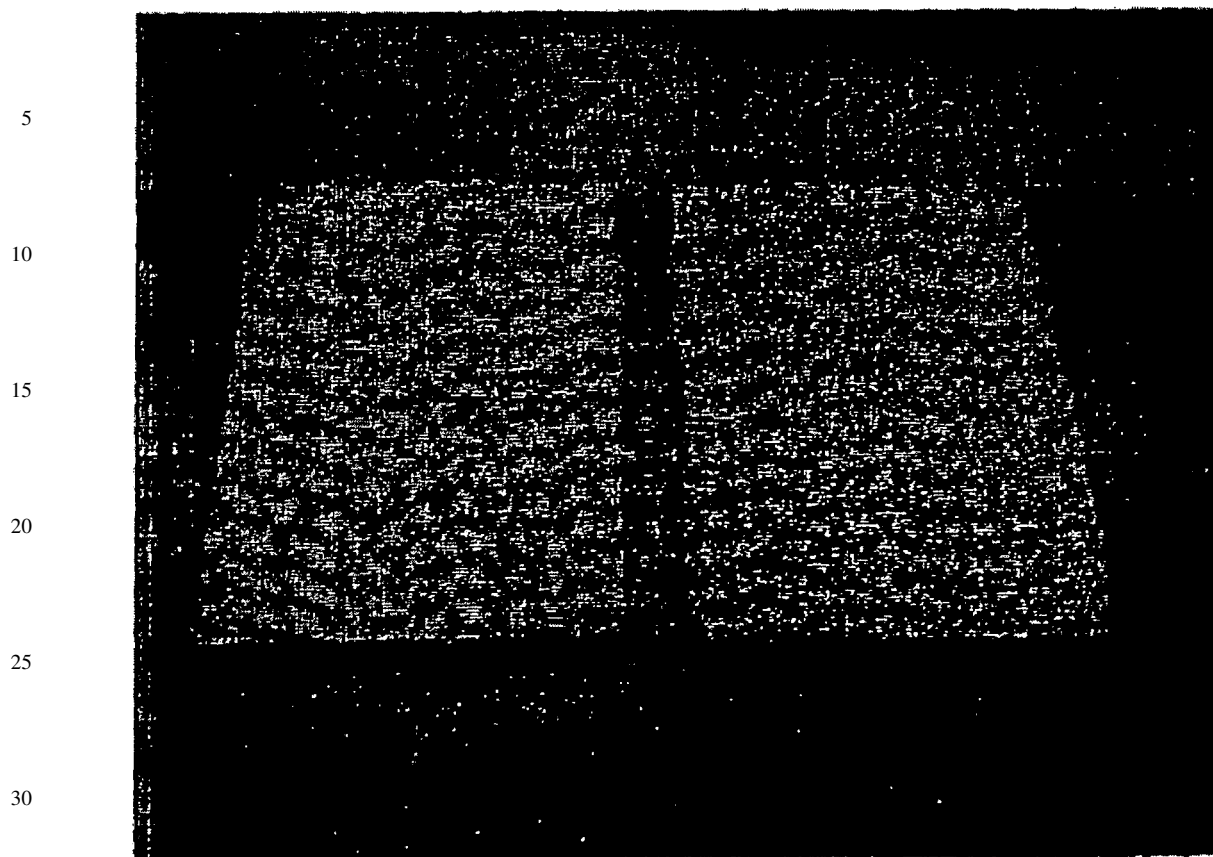
Resultado: el revoque sin reticulante se disuelve al cabo de 10 minutos y pasados 20 minutos ha resbalado, cayendo fuera de la placa. El revoque dotado de reticulante permanece totalmente estable.

50 Se realiza un segundo ensayo, en el que las placas de ensayo se exponen a un chorro de agua durante 20 minutos, obteniéndose exactamente el mismo resultado.

55

60

65



35 Figura 1. Placa izquierda: revoque original. Placa derecha: revoque al que se ha añadido un 2% del producto 2. La fotografía permite ver ambas placas después de su inmersión en el agua.

40 *b. Aplicación de fosfato de aluminio polímero en mortero de silicato resistente al ácido*

Los morteros resistentes al ácido se emplean para la construcción o para la reparación de chimeneas y para la producción de recubrimientos de pavimentos resistentes al ácido. También pueden revestirse con este material las tuberías que transportan líquidos, p. ej. en la construcción o en la reparación de canales.

45 El mortero resistente al ácido contiene los componentes siguientes: cargas de relleno, producto 1, silicato en polvo. Antes de la transformación se incorpora con agitación el agua de amasado a la mezcla.

50

55

60

65

ES 2 381 831 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de fosfato de aluminio polímero como agente regulador del fraguado, en especial del fraguado de revoques; dicho fosfato de aluminio polímero tiene las características siguientes:

- una proporción molar P/Al de 2:1 a 2,8:1,
- la proporción entre las formas B y A obtenidas por recocido se sitúa entre 2:1 y 9:1,
- 10 - la porción de material amorfo se sitúa entre el 15 y el 70%, con preferencia entre el 20 y el 50%,
- la distribución de tamaños de grano D_{50} se sitúa entre $0,1 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$,
- 15 - la porción soluble en agua es mayor del 2%,
- el contenido en $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ es mayor del 1%.

20 2. Uso del fosfato de aluminio polímero como agente regulador del fraguado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se añade en especial a los revoques de resina sintética en cantidades del 0,2 al 2,5% en peso, con preferencia del 0,5 al 2% en peso.

25 3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el fosfato de aluminio polímero se emplea en forma de polvo de partículas finas.

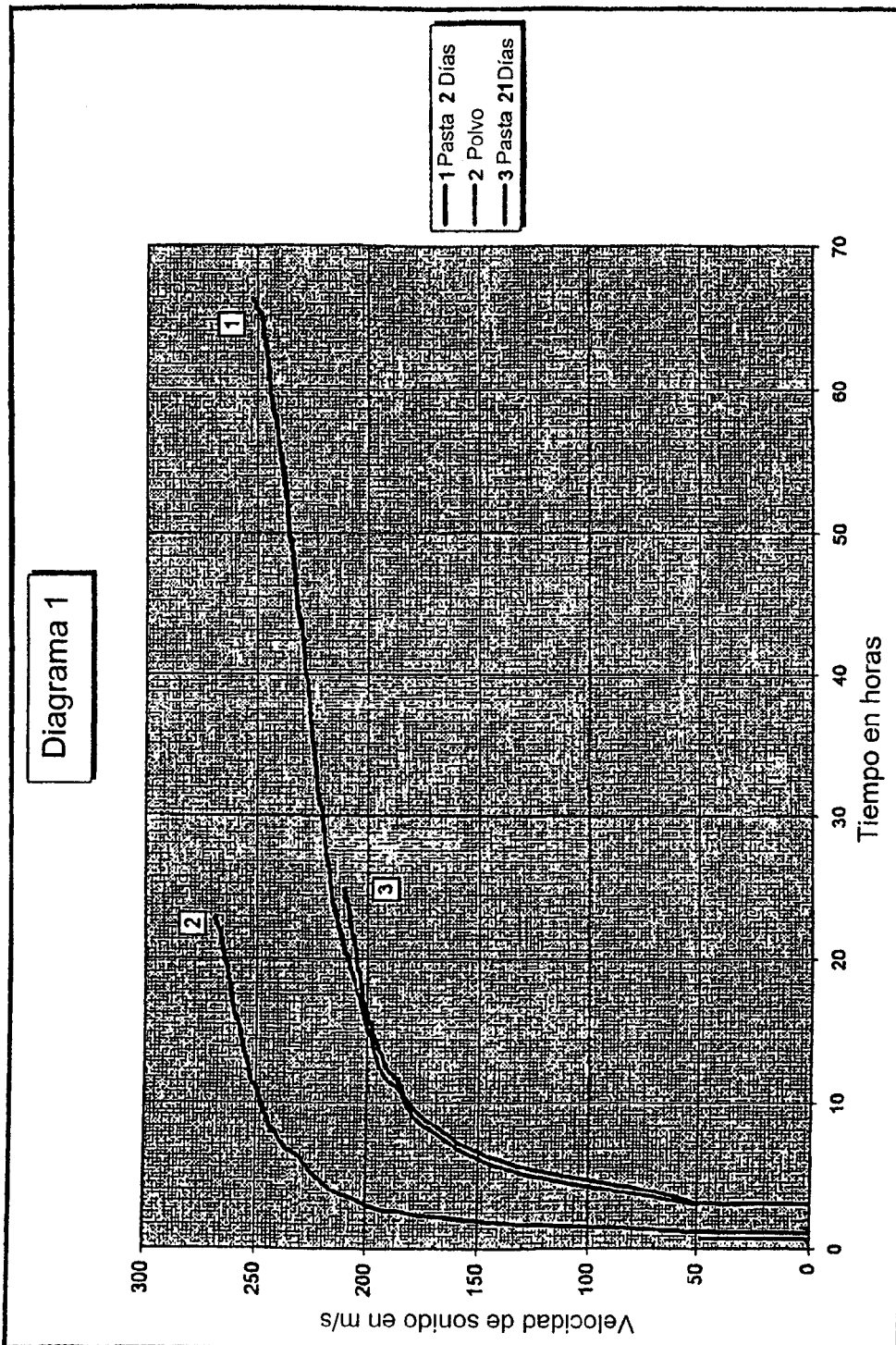
4. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el fosfato de aluminio polímero se emplea en forma de suspensión anhidra.

30 5. Uso según las reivindicaciones 1, 2 y 4, **caracterizado** porque como líquidos para la suspensión se emplean disolventes hidrófilos anhidros y la suspensión tiene un contenido de sólidos del 70% en peso.

35 6. Uso según las reivindicaciones de 1 a 4, **caracterizado** porque como líquidos para la suspensión se emplean alcoholes de bajo peso molecular, solubles en agua, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, polímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, mono- y dimetilenglicol, éteres de alquilo, en especial éteres de trietilenglicol-alquilo y éteres de dipropilenglicol-alquilo.

40 7. Procedimiento para la fabricación de una suspensión de fosfato de aluminio según las reivindicaciones 4 y 5, por molienda húmeda del fosfato de aluminio polímero pulverulento con un líquido anhidro.

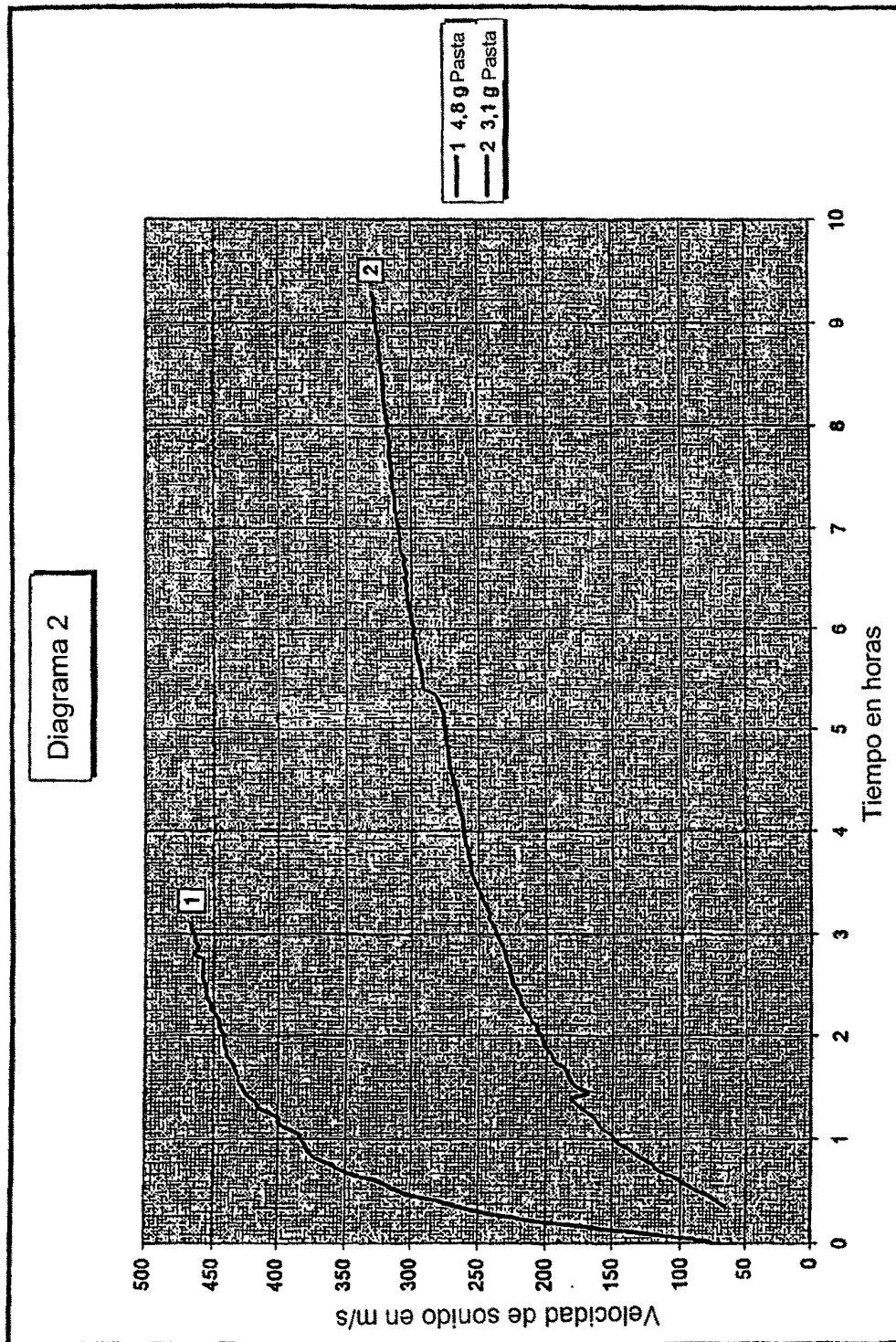
45 8. Procedimiento para la obtención de fosfatos de aluminio polímeros según la reivindicación 1 por reacción de ácido fosfórico e hidróxido de aluminio y/u óxido de aluminio, **caracterizado** porque se disuelve el hidróxido de aluminio y/o el óxido de aluminio en ácido fosfórico concentrado, se seca la solución de dihidrogenofosfato de aluminio resultante en un aparato apropiado, con preferencia en un secador de atomización, de tambor o de rodillos, y en un segundo paso del proceso se condensa este producto intermedio por deshidratación térmica para obtener un polifosfato de aluminio polímero, la presión de vapor de agua durante la deshidratación es por lo menos de 500 mbar y se somete el polifosfato de aluminio polímero obtenido a los siguientes pasos de recocido con este perfil de temperaturas: 1er paso: no superior a 150°C ; 2º paso: $300\text{-}500^\circ\text{C}$; 3er paso: $500\text{-}700^\circ\text{C}$.



Ultrasonic BP 7 neu

Distancia entre sondas : 10 mm

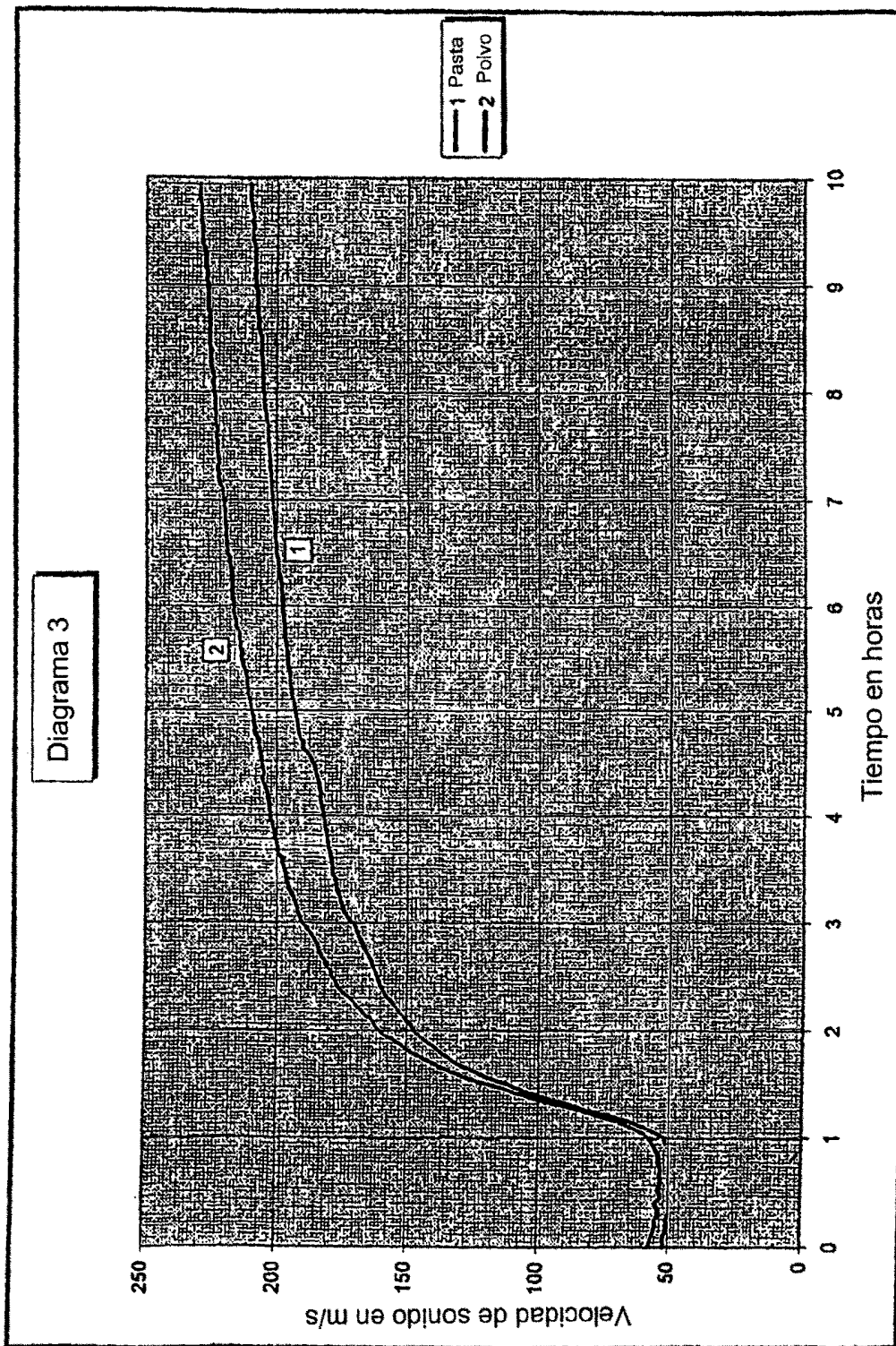
Intervalo de medición : 3 Minuten



Intervalo de : 3 Minuten
medición

Distancia entre : 10 mm
sondas

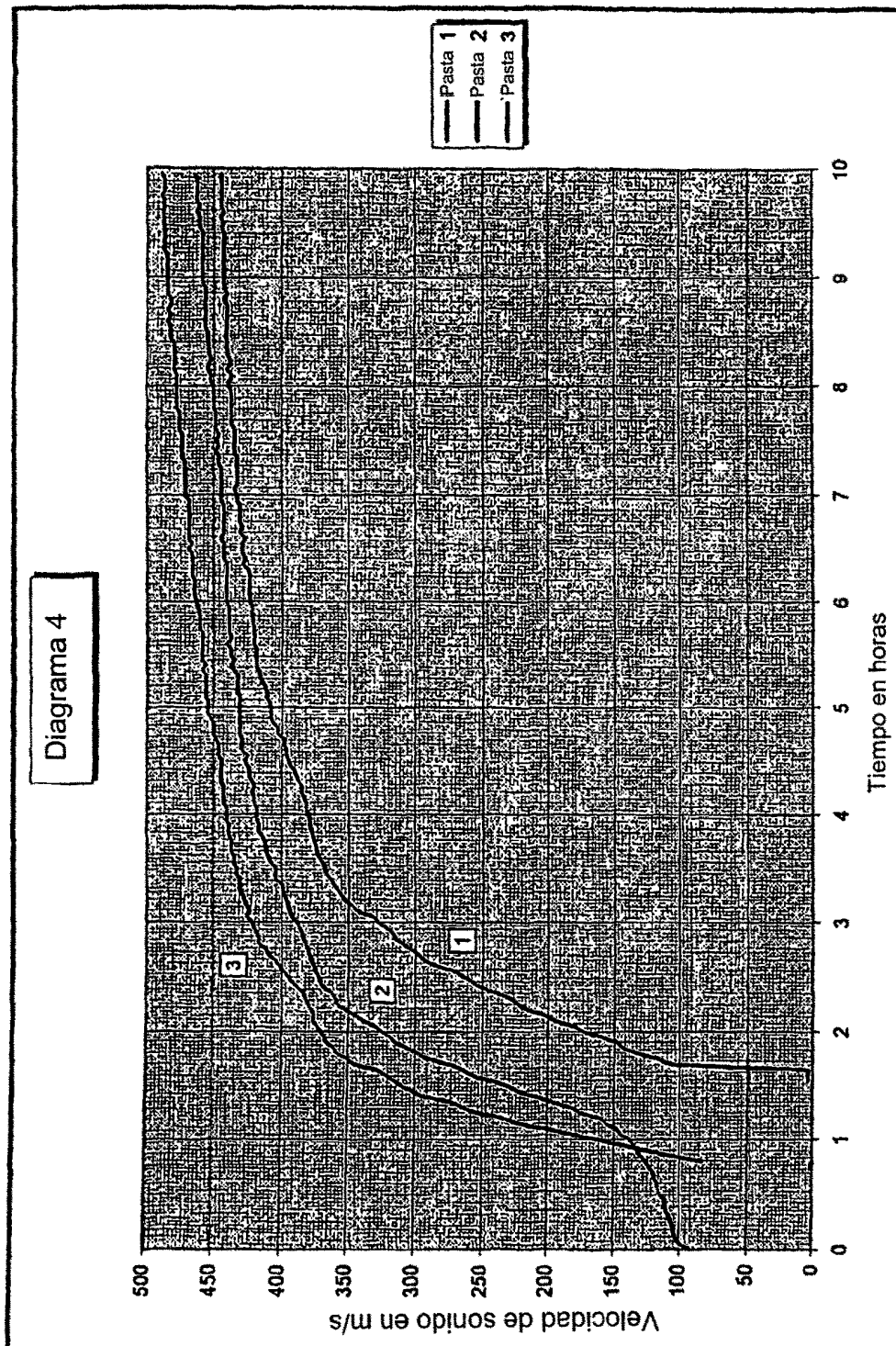
Ultrasonic BP 7 neu



Ultrasonic BP 7 neu

Distancia entre sondas : 10 mm

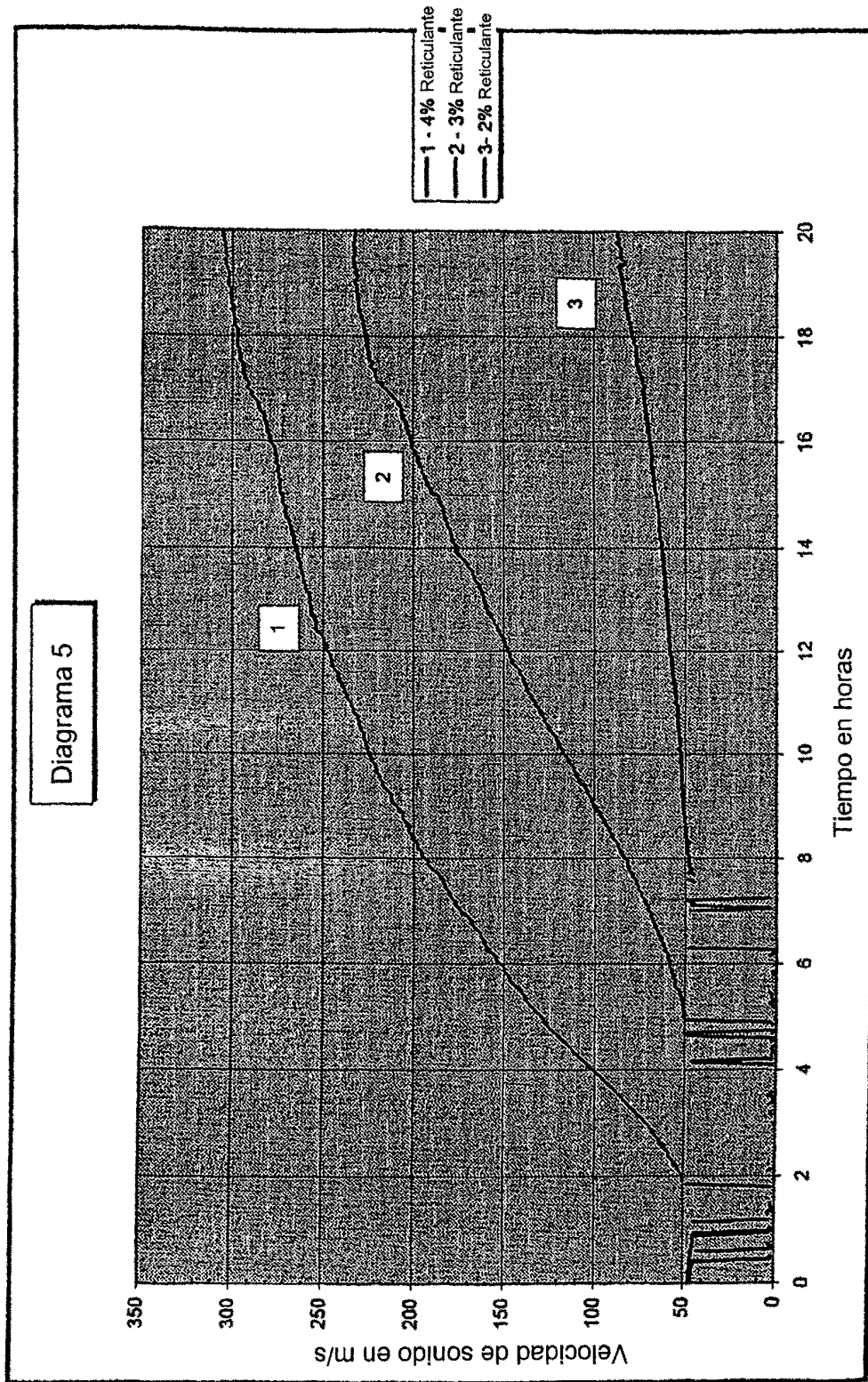
Intervalo de medición : 3 Minutien



Intervalo de : 3 Minuten
medición

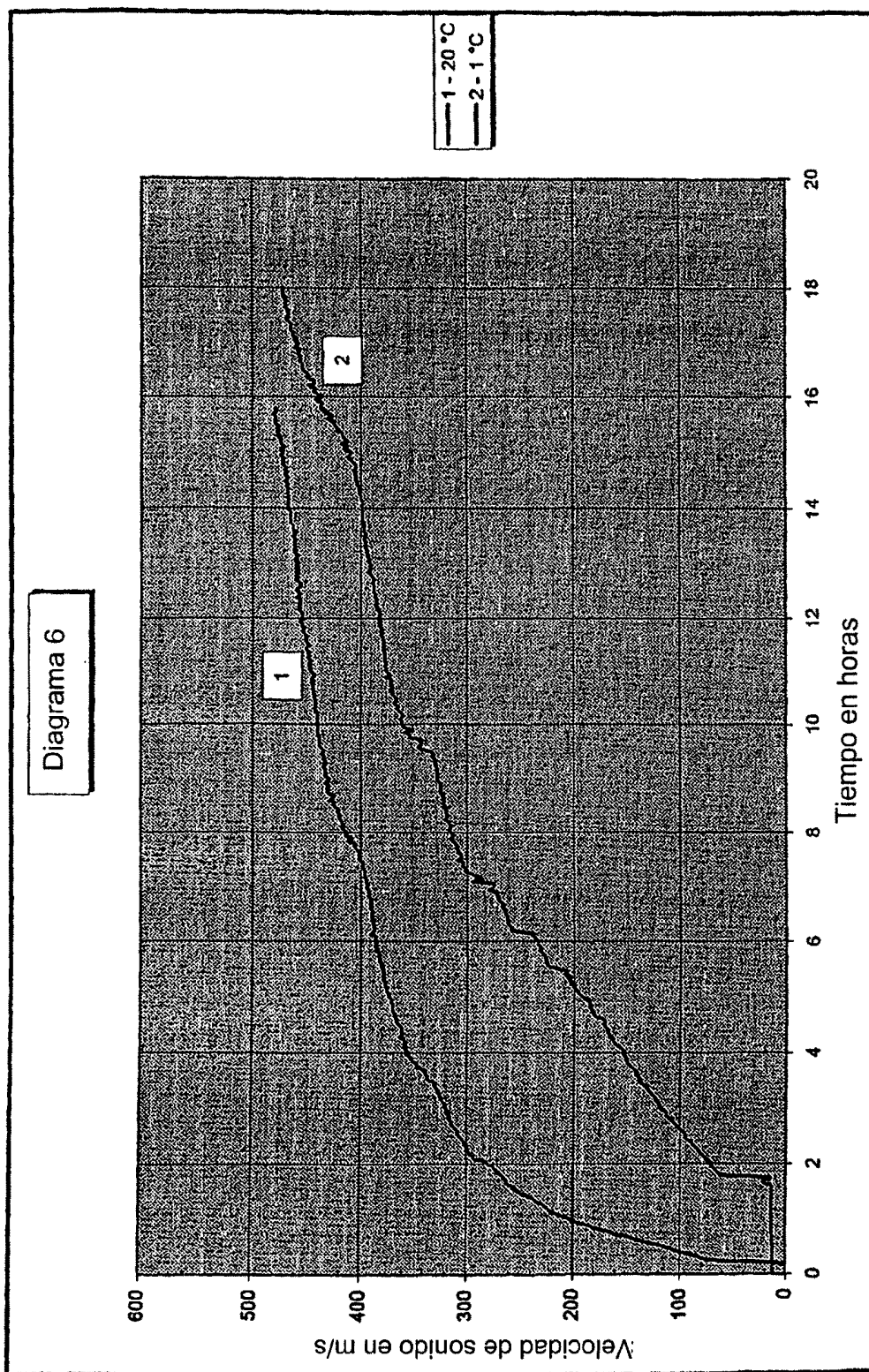
Distancia entre : 10 mm
sondas

Ultrasonic BP 7 neu



Intervalo de : 3 Minuten
medición

Distancia entre : 10 mm
sondas



Ultrasonic BP 7 neu

Distancia entre sondas : 10 mm

Intervalo de medición : 3 Minuten