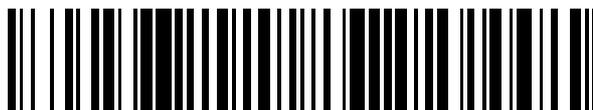


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 035**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2002 E 02450243 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1306357**

54 Título: **Revestimientos con contenido reducido en cemento**

30 Prioridad:

25.10.2001 AT 82801 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MAYER, GERALD y
AXMANN, HEINZ, DR.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 035 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).

DESCRIPCION

Revestimientos con contenido reducido en cemento

Es conocido el empleo de combinaciones de cemento con dispersiones acuosas de material sintético como sistemas de saneado de cemento, o como sistemas de sellado, véase, a modo de ejemplo, la patente AT 381.696 y 403.914. En este caso se obtienen revestimientos que cubren grietas, es decir, revestimientos con extensión elevada.

5

Por lo demás, la DE-A 4225076 da a conocer mezclas de cemento que se emplean para el revestimiento de roca, y acabados para la protección frente a agua, aire y gases. Correspondientemente se dan a conocer formulaciones de cemento que contienen hasta un 80 % en peso de cemento Portland, y hasta un 5 a un 70 % en peso de una dispersión acuosa al 50 % en peso, no reticulable, de copolímero de acrilato de butilo/estireno.

10 Por el contrario, la GB-A 1 113 205 da a conocer mezclas de cemento que contienen puzolana, que comprenden compuestos de bajo peso molecular que incluyen grupos epóxido, así como compuestos reticulantes de bajo peso molecular que reaccionan con los mismos como componentes monómeros para la formación de resinas. No obstante, el empleo, o bien la formación de dispersiones acuosas de material sintético no se da a conocer, ni se sugiere.

15 Tras el secado, en el revestimiento se forma una matriz de polímero continua que determina esencialmente las propiedades químicas y físicas, como resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo de elasticidad, así como la estabilidad química, absorción de agua, estabilidad frente a álcalis, etc.

Por el contrario, si tras el secado se forma una matriz de cemento continua, ésta determina las propiedades químicas y físicas. El material sintético está distribuido únicamente en los capilares de la matriz de cemento.

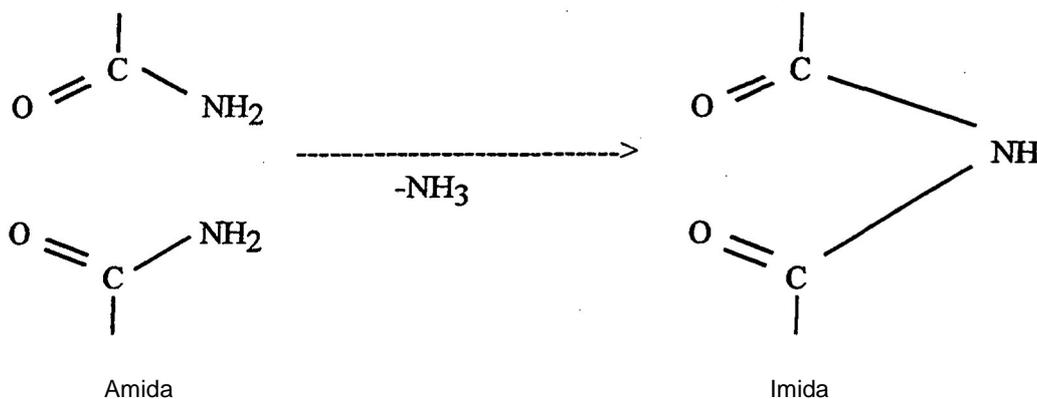
20 Ahora se muestra que en sistemas en los que se forma en primer lugar una matriz de polímero continua, el cemento está hidratado sólo en una parte reducida tras formación del revestimiento. No obstante, en esta hidratación parcial se liberan suficientes iones polivalentes, en especial iones Ca^{2+} en forma de $Ca(OH)_2$ disuelto, que reaccionan con grupos funcionales del polímero de revestimiento, forman sales, y de este modo conducen a un reticulado físico. Estas reacciones de reticulado tienen lugar simultáneamente con el proceso de secado físico.

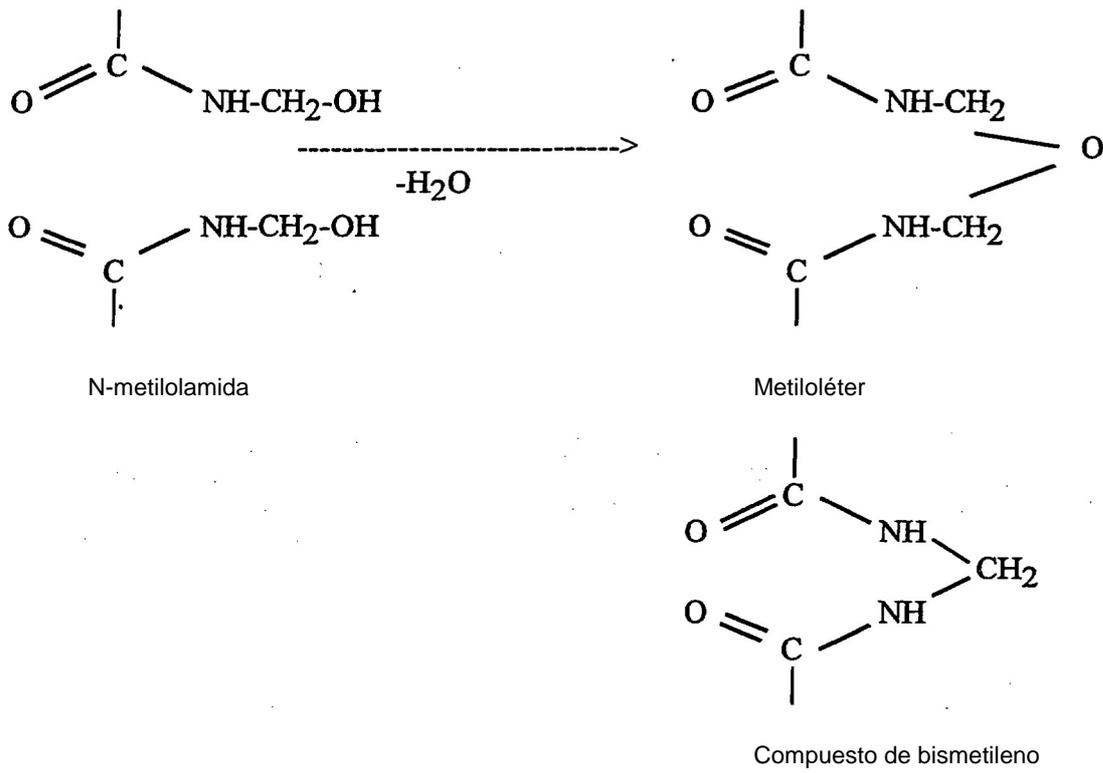
25 Además, en la literatura se describen también otras reacciones de reticulado de polímeros, que se ocasionan en parte a través del medio alcalino en el sistema. Estas reacciones tienen lugar paulatinamente durante un intervalo de tiempo más largo, en especial con una humedad residual más elevada, de más de un 10 %, en el revestimiento. La tabla 1 representa una selección de posibles reacciones sin pretensión de totalidad.

Tabla 1

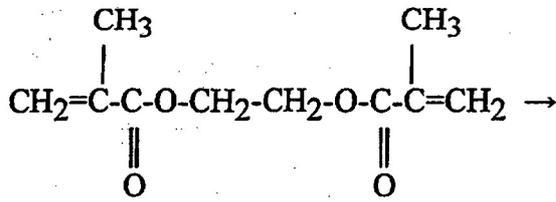
30

Ejemplos de un reticulado intramolecular





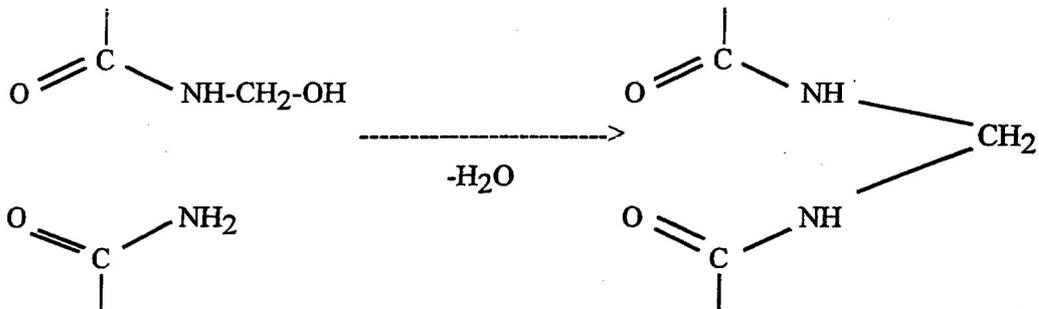
5 Dimetacrilato de glicol



polímero reticulado a través de dobles enlaces

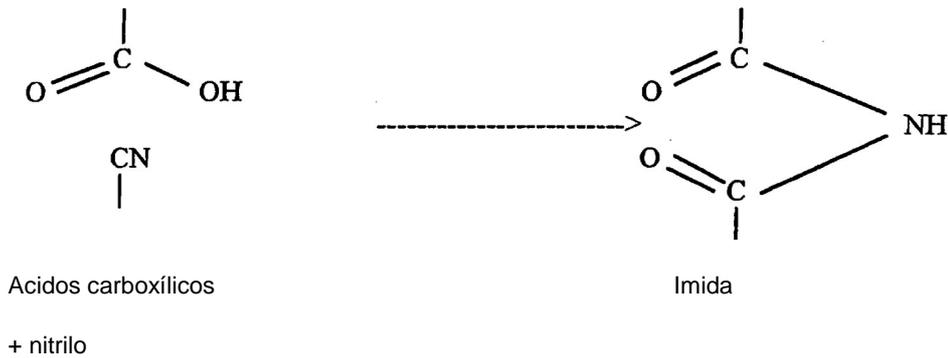
Polímeros autoreticulantes (reticulado interno)

con diversos grupos funcionales

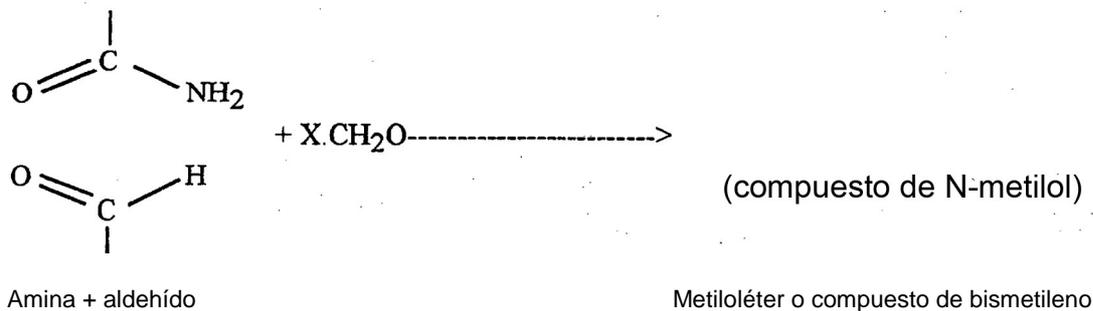
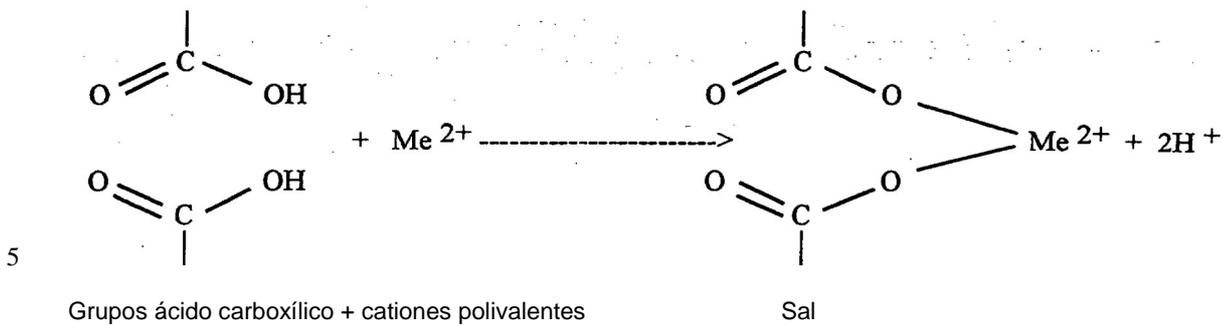


10 N-metilolamida
+ amida

Compuesto de bismetileno



Ejemplos de reticulado externo



10 No obstante, en el caso de una humedad residual elevada, que se da en una exposición a la intemperie o con una carga de agua duradera, además de estas reacciones de reticulado se efectúa también un endurecimiento subsiguiente paulatino del cemento. La matriz de cemento fragua la matriz de polímero y forma finalmente una fase continua. Ambos fenómenos descritos en último lugar conducen a una fragilidad del revestimiento, bajo eventual pérdida total de la elasticidad, o bien de las propiedades de extensión. El revestimiento pierde su funcionalidad.

15 En la hidratación posterior de cemento se libera $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicional, que conduce por una parte a un revestimiento subsiguiente del polímero, pero por otra parte aumenta la concentración de sales de calcio en el revestimiento. En último término, a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forma CaHCO_3 soluble mediante reacción con CO_2 . La concentración de sales elevada ocasiona una absorción de agua aumentada adicionalmente debido a efectos osmóticos, es decir, ambos procesos se refuerzan entre sí. Esto puede conducir a una destrucción local, unida a un desprendimiento del revestimiento del fondo.

20

Ahora es objetivo de la presente invención minimizar los efectos descritos anteriormente, que conducen a una destrucción a corto plazo de los revestimientos en los primeros 3 años, para obtener revestimientos estables al envejecimiento, es decir, aquellos con un período de función de al menos 10 años y más. Según la invención, esto se consigue mediante la combinación de las siguientes medidas:

25 1) el contenido en cemento se reduce en tal medida que ya no se puede formar matriz de cemento continua, tampoco tras reacción completa. Esta medida, en combinación con los polímeros que se

5 encuentran en el mercado actualmente, empleados en este campo de aplicación y no correspondientes a la invención, conducen a un elevado grado de hinchamiento de los revestimientos. Debido a la baja densidad de reticulado, tras formación de la película resulta una presión de hinchamiento más reducida y un grado de hinchamiento más elevado (Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry 1967, 581-583, 633-634, Six Printing).

2) Para alcanzar de nuevo una densidad de reticulado igual, o incluso más elevada, es necesario encontrar un mecanismo de reticulado para el polímero, que es eficaz de manera inmediata o simultánea al secado físico, a diferencia del reticulado subsiguiente lento, descrito anteriormente. Todos los mecanismos de reticulado que cumplen estos requisitos son objeto de la presente invención.

10 Como ejemplos se citan: polímeros que portan uno o varios grupos funcionales y pueden formar un enlace químico, no iónico, consigo mismos o con un reticulante. Son posibles compuestos funcionales: alcoxisilanos, epóxidos, isocianatos, amidas, hidróxidos, carboxilatos, ácidos sulfónicos, compuestos carbonílicos, aminas o hidrazidas.

Según la invención son especialmente apropiados copolímeros de vinilsilanos.

15 Ya esta medida conduce a una mejora esencial de la estabilidad al envejecimiento, pero, según la invención, ésta se mejora aún esencialmente mediante una medida adicional:

3) la medida adicional es el empleo de un componente de puzolana, que captura el Ca(OH)_2 que se libera en el endurecimiento de cemento, y se convierte en una forma de silicato insoluble. Este requisito se cumple de manera óptima por meta-caolín calcinado.

20 Un efecto adicional de estas medidas según la invención consiste en que la estabilidad al saponificado de los polímeros de acrilato se aumenta esencialmente.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, pero sin limitarla.

Ejemplo 1

Polímero con una temperatura de transición vítrea, calculada según la ecuación de Fox, de aproximadamente -29°C, bajo adición de un compuesto de vinilsilano.

		Ejemplo 1.1	Ejemplo 1.2
	Componente	% en peso	% en peso
Reactor	Agua	40,10	39,10
	Disponil AES 13 IS	4,50	4,50
	Disponil NP 10	0,90	0,90
	Sulfato amónico de hierro II	0,02	0,02
	Acido cítrico	0,02	0,02
	Formaldehído-sulfoxilato de cinc	0,06	0,06
Alimentación I	Peroxodisulfato amónico	0,20	0,20
	Agua	4,80	4,80
Alimentación II	Estireno	20,00	20,00
	Acrilato de 2-etilhexilo	24,00	24,00
	Acido metacrílico	0,90	0,90
	viniltrietoxisilano	0	1,0
Alimentación III	Formaldehído-sulfoxilato de cinc	0,15	0,15
	Agua	1,85	1,85
Alimentación IV	Sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético	0,1	0,1
	Agua	0,06	0,06
	Dispersión de polímero	100	100
	Amoníaco al 25 %	0,85	0,85

5 Procedimiento

* agua, Disponil AES 13 IS, Disponil NP 10, sulfato amónico de hierro II, ácido cítrico y formaldehído-sulfoxilato de cinc,

* se barre el reactor con nitrógeno y se calienta a 40 hasta 50°C,

- * se introduce en el reactor un 10 % de la cantidad de mezcla de monómeros de la alimentación II,
- * se inicia la reacción con un 10 % de disolución de peroxodisulfato amónico de la alimentación I,
- 5 * alimentación de la mezcla de monómeros y de la disolución de iniciador, a 57 hasta 68°C,
- * polimerización subsiguiente bajo alimentación de la disolución de formaldehído-sulfoxilato de cinc,
- * enfriamiento a 30°C, estabilización de los iones Fe^{2+} con disolución de EDTA bajo adición de la disolución de amoniaco.

10 **Ejemplo 2 (comparativo)**

Se preparó una mezcla de mortero standard con la dispersión de polímero según el ejemplo 1.1 conforme a la siguiente receta:

100 g de arena de cuarzo 0,1-0,3 mm,

100 g de cemento blanco PZ 42,5,

15 120 g de dispersión de polímero,

1 g de licuefactor de hormigón.

Ejemplo 3 (comparativo)

Como el ejemplo 1, en lugar de la dispersión según el ejemplo 1.1 se empleó la dispersión del ejemplo 1.2.

Ejemplo 4 (comparativo)

20 Se preparó una mezcla de mortero standard con la dispersión de polímero según el ejemplo 1.1 conforme a la siguiente receta:

170 g de arena de cuarzo 0,1-0,3 mm,

30 g de cemento blanco PZ 42,5,

120 g de dispersión de polímero,

25 1 g de licuefactor de hormigón.

Ejemplo 5 (comparativo)

Como el ejemplo 4, en lugar de la dispersión según el ejemplo 1.1 se empleó la dispersión del ejemplo 1.2.

Ejemplo 6 (comparativo)

30 Se preparó una mezcla de mortero standard con la dispersión de polímero según el ejemplo 1.2 conforme a la siguiente receta:

167 g de arena de cuarzo 0,1-0,3 mm,

30 g de cemento blanco PZ 42,5,

3 g de metacaolín calcinado,

120 g de dispersión de polímero,

1 g de licuefactor de hormigón.

Ejemplo 7

5 A partir de las mezclas de mortero de los ejemplos 2 a 6 se elaboraron probetas de 2-3 mm de grosor. Tras un tiempo de secado de 21 días a temperatura ambiente se sometieron las probetas a un ensayo de tracción/alargamiento. En este caso, para el cálculo del módulo de elasticidad se recurrió al intervalo de Hook.

Probeta de la dispersión del ejemplo	Resistencia a la tracción N/mm ²	Alargamiento por tracción %	Módulo de elasticidad N/mm ²
2	0,6	70	3,6
3	0,8	40	1,9
4	0,3	95	
5	0,65	80	2,4
6	0,7	80	1,8

Ejemplo 8

10 A partir de las mezclas de mortero de los ejemplos 2 a 6 se elaboraron probetas de 2-3 mm de grosor. Tras un tiempo de secado de 21 días a temperatura ambiente se sometieron las probetas a una inmersión en agua a temperatura ambiente durante un tiempo de 21 días. Después se determinó la absorción de agua de las probetas tras secado con papel absorbente mediante pesada diferencial, y se sometieron las probetas a un ensayo de tracción/alargamiento tras el nuevo secado completo.

Probeta de la dispersión del ejemplo	Resistencia a la tracción N/mm ²	Alargamiento por tracción %	Absorción de agua % en peso	Módulo de elasticidad N/mm ²
2	0,8	30	18	8,0
3	1,0	22	15	25
4	0,5	35	103	
5	0,7	73	8	3,3
6	0,7	85	6	2,1

Ejemplo 9

15 A partir de las mezclas de mortero de los ejemplos 2 a 6 se elaboraron probetas de 2-3 mm de grosor. Tras un tiempo de secado de 21 días a temperatura ambiente se sometieron las probetas a una inmersión en disolución de hidróxido sódico al 3 % a 40°C durante un tiempo de 21 días. Después se determinó la absorción de agua de las probetas tras secado con papel absorbente mediante pesada diferencial.

ES 2 426 035 T3

Probeta de la dispersión del ejemplo	Aumento de peso %
2	25
3	20
4	115
5	12
6	6

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Sistemas de saneamiento y sellado de hormigón a base de dispersión acuosa de cemento/material sintético, caracterizados porque presentan un contenido en cemento insuficiente para la formación de una matriz de cemento continua, y porque la dispersión de material sintético contiene un polímero que porta uno o varios grupos funcionales y puede formar un enlace químico, no iónico, consigo mismo o con un reticulante, ascendiendo la proporción de cemento/polímero a 0,3 hasta 0,7 (partes en peso sólido/sólido), y conteniendo la dispersión de material sintético un polímero de acrilato, así como vinilsilanos a modo de componente de reticulado.
- 10 2.- Sistemas de saneamiento y sellado de hormigón según la reivindicación 1, caracterizados porque la dispersión de material sintético contiene viniltrietoxisilano como vinilsilano.
- 10 3.- Sistemas de saneamiento y sellado de hormigón según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque en el sistema está contenido adicionalmente un componente de puzolana.
- 15 4.- Sistemas de saneamiento y sellado de hormigón según la reivindicación 3, caracterizados porque contienen metacaolín calcinado como componente de puzolana.
- 15 5.- Empleo de sistemas de saneamiento y sellado de hormigón según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la obtención de revestimientos que recubren grietas.
- 6.- Revestimientos que recubren grietas que contienen un sistema de saneamiento y sellado de hormigón según una de las reivindicaciones 1 a 4.