

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 888**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)

C04B 41/48 (2006.01)

C04B 41/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2010 E 10250090 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2360132**

54 Título: **Retardante del fraguado aplicado a una superficie que induce una alta curación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2014

73 Titular/es:

W.R. GRACE & CO.-CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US

72 Inventor/es:

VINCENT, DANY y
DANANCHE, ERIC

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 477 888 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).

DESCRIPCIÓN

Retardante del fraguado aplicado a una superficie que induce una alta curación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento de materiales cementosos hidratables, y más en particular a una composición y a un método para retardar la superficie de hormigón mientras que al mismo tiempo se consiguen unas altas propiedades de curación.

10

Antecedentes de la invención

Para retardar que la superficie de materiales de mortero u hormigón sea atacada, o para exponer el agregado a la superficie de dichos materiales de mortero u hormigón, se conocen varios métodos.

15

En la patente de Estados Unidos 7.037.367, Mauchamp y col., divulgan el uso de retardantes superficiales a base de aceite vegetal o mineral para formar recubrimientos de película húmedos sobre mortero u hormigón y proporcionar a los componentes activos del retardante una oportunidad favorable para penetrar en la superficie del mortero u hormigón. El mantenimiento de esta capacidad de penetración facilita la capacidad del retardante superficial para atacar la superficie tratada del mortero u hormigón y/o exponer el agregado sobre la superficie.

20

En la publicación de Estados Unidos nº 2003/011988 que fue expedida como patente de Estados Unidos 6.648.963, Pasquier y col., divulgan composiciones de desactivación superficial para hormigón o mortero, que comprenden un retardante, agua, y un agente que modifica la reología de tipo HASE (emulsión, soluble en compuestos alcalinos, de un polímero con modificación hidrófoba). En el material HASE se incorporó un retardante tal como un ácido carboxílico en una cantidad superior o igual al 0,5 % en peso. El proceso de aplicación consistía en la aplicación de esta composición desactivante en proporciones sobre la superficie del mortero u hormigón, y a continuación el lavado con agua de la superficie después de un período predeterminado. Pasquier y col., también han descrito el uso de polidimetilsiloxano, un tensioactivo no iónico, en sus composiciones.

25

30

Se divulgó un enfoque similar en la publicación de Estados Unidos nº 2006/0230987 A1, propiedad de Sika, donde Burgals y col., desvelan el uso de un tipo similar de resina acrílica de tipo HASE como agente de modificación de la reología en composiciones de desactivación superficial para hormigón o mortero. Sus composiciones comprendían al menos un retardante de fraguado y al menos un tensioactivo no iónico, y un proceso para la aplicación de dicha composición. Además enseñan que su composición de desactivación superficial también podría contener una emulsión de aceite en agua, que el uso de un aceite de corte con el agente de modificación de la reología hace posible conseguir una eficacia óptima como producto de curación, y que el aceite podría ser una "parafina líquida ligera". Véanse las secciones 0036-0037.

35

40

El documento JP-11- 262908 A divulga una cinta para el retardo de fraguado de la superficie de hormigón.

El documento CN-101 298 373 A divulga un método para el tratamiento de la superficie de una composición cementosa hidratable.

45

Es práctica habitual, en particular en Europa, esperar en torno a 15-24 horas antes de lavar la superficie de un hormigón sobre la que se ha aplicado un retardante del fraguado. Los retardantes superficiales, que son de muy alta calidad, requieren un largo período de espera antes de que se puedan lavar, y el lavado normalmente tendrá lugar al día siguiente. No obstante, los presentes inventores se han dado cuenta de que las composiciones retardantes superficiales en uso actualmente tienden a presentar un mal comportamiento de curación y dejan grietas en la superficie del hormigón.

50

Por tanto, los presentes inventores creen que son necesarios una nueva composición y un nuevo método para conseguir retardantes superficiales del hormigón que tengan un alto comportamiento de curación.

55 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un nuevo método y una nueva composición para retardar el fraguado de una superficie de un mortero u hormigón mientras que al mismo tiempo confiere un comportamiento de curación excelente. La superficie del mortero u hormigón se puede retardar, bien para grabar químicamente una imagen o un patrón en la superficie o para exponer el agregado a la superficie del mortero u hormigón.

60

No obstante, la presente invención se aparta de la técnica anterior al emplear tensioactivos catiónicos para conseguir emulsiones catiónicas que han demostrado proporcionar de forma inesperada un comportamiento de curación excelente.

65

Un método ilustrativo para tratar la superficie de un hormigón comprende: el suministro de una composición cementosa hidratable que comprende un aglutinante cementoso hidratable, agua mezclada con dicho aglutinante cementoso hidratable en una cantidad suficiente para iniciar su hidratación, y al menos un agregado que comprende arena, grava triturada, piedras, o sus mezclas, dicha composición cementosa hidratable que tiene al menos una superficie externa; y la aplicación sobre dicha al menos una superficie externa de dicha composición cementosa hidratable de una composición de recubrimiento líquida que es una emulsión catiónica que tiene un vehículo acuoso con el cero por ciento a no más del 1 % del peso total de asfalto o bitumen en la composición de recubrimiento líquida, dicha emulsión catiónica que comprende: (a) al menos un compuesto de curación que comprende un polímero acrílico, una cera de parafina, o sus mezclas, dicho al menos un compuesto de curación que se dispersa dentro de dicha emulsión catiónica y que funciona de ese modo para impedir la evaporación de agua de dicha superficie de la composición cementosa hidratable después de que dicha composición de recubrimiento líquida se haya aplicado sobre dicha superficie; (b) al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento líquida sobre dicha superficie; y (c) al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha composición de recubrimiento líquida.

Una composición de recubrimiento ilustrativa de la invención comprende por tanto la emulsión catiónica anteriormente mencionada que tiene un vehículo acuoso con el cero por ciento a no más del 1 % del peso total de asfalto o bitumen en la composición, dicha emulsión catiónica que comprende los componentes (a) a (c) como se ha descrito previamente.

En métodos y composiciones ilustrativas adicionales de la invención, se comprobó que las emulsiones catiónicas tanto de un polímero acrílico como de cera de parafina mejoraban significativamente el comportamiento de curación del acrílico solo, incluso cuando se usan cantidades relativamente pequeñas de cera de parafina.

En otros métodos y composiciones ilustrativas adicionales de la invención, también se ha descubierto de forma sorprendente que la adición de tensioactivos catiónicos a emulsiones acrílicas catiónicas disponibles en el mercado mejora el comportamiento de curación cuando la composición de recubrimiento líquida se aplica sobre una superficie cementosa fresca.

Otras características y ventajas de la invención se describen de aquí en adelante con mayor detalle.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Como se usan en el presente documento, los términos "cemento" y "composición cementosa" (que son sinónimos de "composición de cemento") se entiende que se refieren a masas, morteros y composiciones de hormigón que comprenden un aglutinante cementoso hidratable. Los términos "masa", "mortero" y "hormigón" son términos de la técnica: las "masas" son mezclas constituidas de un aglutinante cementoso hidratable (por lo general, pero no exclusivamente, cemento Portland, cemento de albañilería o cemento de mortero, y este aglutinante también puede incluir piedra caliza, cal hidratada, cenizas volantes, escoria granulada de altos hornos, puzolanas, y humo de sílice u otros materiales incluidos habitualmente en dichos cementos) y agua; los "morteros" son masas que además incluyen agregados finos (por ejemplo, arena) y los "hormigones" son morteros que además incluyen agregados gruesos (por ejemplo, grava triturada, piedra).

Las composiciones cementosas sometidas a ensayo en esta invención se pueden formar mezclando cantidades requeridas de ciertos materiales, por ejemplo, un cemento hidratable, agua, y un agregado fino y/o grueso, según pueda ser aplicable para preparar la composición de cemento particular formada.

El término mortero u hormigón "fresco" se entiende, para aquellos expertos en la materia, que se refiere a composiciones cementosas hidratables donde el agua se ha combinado con un aglutinante cementoso para iniciar la reacción de hidratación que da lugar al endurecimiento del material.

Como se ha resumido anteriormente, un método ilustrativo de la invención para tratar la superficie de una composición cementosa hidratable, comprende: el suministro de una composición cementosa hidratable que comprende un aglutinante cementoso hidratable, agua mezclada con el aglutinante cementoso hidratable (por ejemplo, cemento Portland con o sin piedra caliza, cenizas volantes, escoria, o puzolanas, u otros materiales incluidos habitualmente en el cemento Portland) en una cantidad suficiente para iniciar la hidratación del aglutinante cementoso, y al menos un agregado que comprende arena, grava triturada, piedras, o sus mezclas, la composición cementosa hidratable que tiene al menos una superficie externa; y la aplicación sobre la al menos una superficie externa de la superficie de la composición cementosa hidratable de una composición de recubrimiento líquida que es una emulsión catiónica que tiene un vehículo acuoso con un porcentaje de cero a no más del 1 % en peso total de asfalto o bitumen en la composición de recubrimiento líquida, la emulsión catiónica que comprende: (a) al menos un compuesto de curación que comprende un polímero acrílico, una cera de parafina, o sus mezclas, el al menos un compuesto de curación que se dispersa dentro de la emulsión catiónica y que actúa de esta forma para impedir la evaporación de agua de la superficie de la composición cementosa hidratable después de que la composición de recubrimiento líquida se haya aplicado sobre la superficie; (b) al menos un componente que actúa retardando el

fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento líquida sobre dicha superficie; y (c) al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando el al menos un compuesto de curación dentro del vehículo acuoso de la composición de recubrimiento líquida.

- 5 Además del método ilustrativo, la invención también proporciona una composición retardante superficial ilustrativa que tiene unas propiedades de curación excelentes, y así comprende los componentes (a) a (c) como se resume anteriormente y como se describe con mayor detalle de aquí en adelante.

10 La composición de recubrimiento líquida se puede aplicar por pulverización o se puede aplicar con brocha o paleta sobre una o más superficies de la composición cementosa hidratable. Si la composición cementosa es un material de suelo o de pavimento, entonces quizás es más conveniente la aplicación por pulverización. Después de un período de tiempo, la composición de recubrimiento líquida se puede retirar de la superficie. Para retirar la composición de recubrimiento de la superficie(s) del mortero u hormigón se puede usar un chorro de agua presurizada, después de que se haya solidificado.

15 De manera alternativa, la composición de recubrimiento líquida se puede aplicar por pulverización o con brocha sobre las superficies internas de un molde para formar mortero u hormigón en una estructura, y la composición de recubrimiento líquida se deja endurecer en una película o capa sólida. Después de que el mortero u hormigón (por ejemplo, unidad pavimentadora de hormigón u otra estructura pre-fundida) se haya extraído del molde, el material de recubrimiento solidificado se puede retirar del mortero, hormigón, y/o molde usando una corriente presurizada de agua.

20 Con el fin de retirar la membrana solidificada formada a partir de la composición de recubrimiento líquida del mortero, cemento, o forma, se pueden usar limpiadores de alta presión, tales como el tipo usado por propietarios domésticos para limpiar casas o aceras, o para limpiar automóviles. La presión de inyección de agua puede variar entre 50 y 200 kg por metro cuadrado, e idealmente es de 150 kg/m² aproximadamente.

25 Los métodos y composiciones de recubrimiento líquidas ilustrativos de la invención se dice que tienen "de cero por ciento a no más del 1 % en peso total de asfalto o bitumen en la composición de recubrimiento líquida", para distinguir las composiciones de recubrimiento líquidas de la invención de la presente invención de emulsiones asfálticas catiónicas usadas en el pavimentado de carreteras. Preferentemente, la cantidad es nada u no más del 0,2 % de la composición de recubrimiento líquida. Si se incluyese más del 1 % de bitumen o asfalto en las composiciones de recubrimiento líquidas de la invención, esto podría hacer que fuese difícil de retirar el recubrimiento, usando una corriente presurizada de agua, de la superficie cementosa.

30 En métodos y composiciones ilustrativos de la invención, el al menos un compuesto de curación se refiere a un polímero acrílico, una cera de parafina, o sus mezclas, en una cantidad del 30 %-70 % y más preferentemente del 40 %-60 %, dentro de la emulsión catiónica, en base al peso total de la composición de recubrimiento líquida. El término "acrílico" como se usa en el presente documento se debe entender que significa e incluye la forma salina (es decir, "acrilato"); y, de forma similar, el uso del término "acrilato" se debe entender que significa e incluye la forma ácida. El término "polímero acrílico" como se usa en el presente documento significa y se refiere a monómeros acrílicos (prepolímeros) que polimerizan para formar un polímero acrílico o (poli)acrílico.

35 Las emulsiones acrílicas y emulsiones de parafina son conocidas en la técnica para el sellado de superficies de madera, hormigón, y otros materiales, y se pueden usar o adaptar para los fines de la presente invención.

Las emulsiones de parafina ilustrativas preferentemente deben contener una parafina que tiene un punto de fusión en el intervalo de 30-80 °C, y más preferentemente en el intervalo de 40-60 °C.

- 50 En otros métodos y composiciones ilustrativos de la invención, los inventores han descubierto que la adición de una pequeña cantidad de emulsión de parafina catiónica a una emulsión acrílica catiónica mejora enormemente el comportamiento de curación de esta última, en comparación con la emulsión acrílica sola.

55 Los tensioactivos catiónicos ilustrativos que están contemplados para su uso en la invención incluyen sales de una amina primaria, secundaria o terciaria; una sal de diamina, triamina, o poliamina (que opcionalmente puede estar etoxilada); un compuesto de amonio cuaternario; un óxido de amina; un aminoácido; un compuesto anfótero, una éteramina; una amida; un borato de una alquilenamida; o sus mezclas. La cantidad relativa de los tensioactivos catiónicos puede ser la que se desee en la emulsión particular. Las cantidades de tensioactivos catiónicos utilizadas en la invención, en base al porcentaje del peso total de la composición de recubrimiento líquida, están comprendidas entre el 1 % y el 10 % o superior. Los presentes inventores han descubierto que la incorporación de tensioactivos catiónicos adicionales a una emulsión acrílica y/o de parafina puede ayudar a mejorar significativamente el comportamiento de curación del recubrimiento, y así se prefiere que tenga al menos el 3 % de tensioactivo catiónico en la composición de recubrimiento.

- 65 Los compuestos activos retardantes superficiales convencionales están contemplados para su uso en las composiciones de recubrimiento líquidas de la presente invención. Estos se pueden usar individualmente o en

combinación dependiendo de las preferencias del usuario, y por lo general se usan en una cantidad total del 1,0 % al 20,0 % del peso total de la composición de recubrimiento. Los compuestos activos retardantes ilustrativos incluyen ácidos carboxílicos (por ejemplo ácido málico, tartárico, cítrico, glucónico, heptagluconico) y sus formas salinas (por ejemplo, de sodio, de potasio, de calcio). Los retardantes convencionales también incluyen azúcares, tales como

5 sacarosa, roferosa, dextrosa, maltosa, lactosa, xilosa, fructosa, manosa, o glucosa. Por lo tanto, en los métodos ilustrativos de la invención, el retardante de fraguado puede incluir ácidos carboxílicos, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido heptagluconico, o sus sales, o sus mezclas. Los preferidos son el ácido cítrico y la sacarosa.

10 El tensioactivo catiónico ilustrativo que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro del vehículo acuoso de dicha emulsión puede ser una amina, un óxido de amina, una éteramina, un aminoácido, una amida, un compuesto de amonio cuaternario, un borato de alquilenamida, sales de cualquiera de los anteriores, o sus mezclas. En realizaciones preferidas, el al menos un tensioactivo catiónico puede ser una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, o sus mezclas. El tensioactivo catiónico puede ser una diamina, una triamina,

15 una poliamina, o sus mezclas.

Las composiciones de recubrimiento líquidas además pueden contener aceites, tales como aceites vegetales y aceites minerales.

20 Las composiciones ilustrativas de la invención también pueden contener material particulado finamente dividido en forma de agentes de relleno. Por ejemplo, la cantidad de dichos materiales particulados puede estar entre el 1-60 % y más preferentemente entre el 10-50 %.

El término "material particulado finamente dividido" significa y se refiere a granulados, partículas, pulverizados, polvo, o material molido. Dicho material particulado, por ejemplo, puede incluir carbonato de calcio, arena, arena de silicato, cemento, talco, dióxido de titanio, negro de carbón, polvo de pizarra, polvo de granito, arcilla, óxidos de hierro, óxido de cobalto, óxido de cinc, dióxido de silicio, mica, arcilla (por ejemplo, caolín), sulfato de bario, silico-

25 aluminato de sodio, alúmina, carbonato de bario, dolomita (que es un carbonato de calcio y de magnesio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), carbonato de magnesio, óxido de magnesio, kieselguhr (tierra de diatomeas), o mezclas de cualquiera de los anteriores. El contenido total de agente de relleno puede ser, por ejemplo, del 1-60 % en base al peso total de la composición de recubrimiento líquida. El tamaño de los materiales particulados finamente divididos se puede seleccionar dependiendo de la preferencia personal y la naturaleza del equipo de pulverización utilizado.

Otros particulados finamente divididos ilustrativos pueden incluir materiales orgánicos tales como: harina de madera, harinas de cereales, gomas, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de guisante, carragenanos, alginatos, y sus mezclas, en una cantidad del 1-60 % en base al peso total de la composición de recubrimiento fundida en caliente.

35

Otros particulados finamente divididos ilustrativos adicionales útiles en la invención pueden incluir derivados químicamente modificados de materias primas vegetales finamente divididas tales como celulosa modificada, gluten, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón modificado con acetato, almidón modificado con fosfato, almidón modificado con hidroxipropilo, almidón modificado con adipato, gomas modificadas, y sus mezclas.

40

Otras composiciones de recubrimiento ilustrativas adicionales de la invención también pueden incluir uno o más pigmentos, colorantes, o tintes, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, óxido de cinc, óxido de magnesio, u otros pigmentos o colorantes, en una cantidad del 0-30 % del peso total de la composición. Es deseable emplear al menos un pigmento, colorante, o tinte (y preferentemente pigmentos blancos que sean reflectantes a la luz solar, por ejemplo, dióxido de titanio) de manera que se pueda confirmar visualmente con un aplicador, tal como durante la aplicación por pulverización, que una superficie cementosa particular ya ha sido tratada con la composición retardante superficial.

50

Otras composiciones de recubrimiento ilustrativas de la invención además pueden incluir otros componentes, tales como sorbitol, ácido bórico (o sus sales), alquifosfatos, proteínas y caseína. Estos otros componentes se pueden usar para afectar a diversas propiedades de las composiciones de recubrimiento, tales como la reología, viscosidad, y/o tensión superficial. Por consiguiente, realizaciones adicionales incluyen uno o más modificadores de la reología y/o modificadores de la viscosidad.

55

Los métodos ilustrativos de la invención comprenden la aplicación de una composición de recubrimiento líquida a la superficie de un mortero u hormigón fresco para formar una capa de recubrimiento, o de manera alternativa, a las superficies internas de una forma para moldear un mortero u hormigón fresco, y permitir que el recubrimiento se endurezca a temperatura ambiente. La composición de recubrimiento se puede aplicar mediante un rodillo o una brocha u otros medios mecánicos, pero preferentemente se aplica directamente sobre la superficie a tratar por pulverización. Después de que el mortero o el hormigón se haya curado (y en este último caso, después de que se extraiga del molde), el recubrimiento endurecido se puede retirar de la superficie usando un limpiador a presión o una manguera de agua para revelar una superficie basta o agregados dentro de la composición de mortero u

60

65

hormigón.

Aunque la invención se describe en el presente documento usando un número limitado de realizaciones específicas, no se pretende que estas realizaciones limiten el alcance de la invención como se describe y se reivindica de otro modo en el presente documento. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. Más específicamente, se proporcionan los siguientes ejemplos como ilustraciones específicas de realizaciones de la invención reivindicada. Se debe entender que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los ejemplos. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos, así como en el resto de la memoria descriptiva, son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

Además, cualquier intervalo de números mencionado en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, tales como aquellos que representan un grupo particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, está previsto que incorpore literalmente y de forma expresa en el presente documento por referencia o de otro modo, cualquier número que caiga dentro de dicho intervalo, incluyendo cualquier subgrupo de números dentro de cualquiera intervalo mencionado. Por ejemplo, cuando se divulga un intervalo con un límite inferior, RL, y un límite superior RU, específicamente se divulga cualquier número R que caiga dentro del intervalo. En particular, específicamente se divulgan los siguientes números R dentro del intervalo: $R = RL + k * (RU - RL)$, donde k es una variable que oscila entre el 1 % y el 100 % con un incremento del 1 %, por ejemplo, k es el 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, ... 50 %, 51 %, 52 %, ... 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, o 100 %. Además, específicamente también se divulga cualquier intervalo numérico representado por cualquiera de los dos valores de R, como se han calculado anteriormente.

Ejemplo 1

Se prepararon diversas formulaciones de recubrimiento (de otro modo denominadas en el presente documento como composiciones de curación) al combinar emulsiones de polímeros acrílicos disponibles en el mercado que tienen un tensioactivo aniónico/no iónico o un tensioactivo catiónico, con agua y un agente retardante convencional (por ejemplo, ácido cítrico o citrato sódico). Estas composiciones de curación se sometieron a ensayo para el comportamiento de curación de acuerdo con el patrón francés NF-18-371.

El patrón francés NF-18-371 se refiere al uso de dos muestras de hormigón (agua/cemento de 0,42 aproximadamente) que se mantienen a 30 °C a una humedad del aire del 65 %. Una muestra se cura sin usar la composición de curación, mientras que la segunda muestra contenía la composición de curación. El comportamiento de curación se midió en términos de pérdida de peso por evaporación de agua, y un "coeficiente de protección" que es la relación basada en la pérdida de agua en la muestra tratada en comparación con la pérdida de agua en la muestra sin tratar. Así, un coeficiente de protección del 100 % haría referencia a la capacidad de un compuesto de curación para retener el 100 % del agua en el hormigón. Un mayor coeficiente de protección significa un mejor comportamiento de curación.

En las muestras descritas a continuación, las cantidades de los componentes para la preparación de las diversas composiciones de recubrimiento se expresan en términos de porcentaje en peso en base al peso total de la composición de recubrimiento líquida, y esto normalmente supone el 50 % en peso de la emulsión acrílica disponible en el mercado (50 %), agua (34 %-44 %), retardante (6 %), y otros componentes, la forma siguiente:

Se preparó una composición de recubrimiento (Muestra 1) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo aniónico/no iónico (disponible en el mercado en Rohm & Haas con el nombre comercial de PRIMAL[®] AC339) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una segunda composición de recubrimiento (Muestra 2) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo aniónico/no iónico (disponible en el mercado en Scott Bader con el nombre comercial TEXICRYL[®] 13013) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una tercera composición de recubrimiento (Muestra 3) usando solamente un agente tensioactivo aniónico (cocoato de polietilenglicol 600, disponible de Rohm & Haas) con agua y retardante en una mezcla de 30/64/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una cuarta composición de recubrimiento (Muestra 4) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Interpolymer con el nombre comercial Syntran[®] FX30-4) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una quinta composición de recubrimiento (Muestra 5) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Interpolymer con el nombre comercial Syntran[®] 6301) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una sexta composición de recubrimiento (Muestra 6) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Interpolymer con el nombre comercial Syntran[®] FX30-20) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una séptima composición de recubrimiento (Muestra 7) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Dow Chemicals con el nombre comercial U418[®]) con agua y retardante, en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una octava composición de recubrimiento (Muestra 8) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Dow Chemicals con el nombre comercial U418[®]) con agua, retardante, y una cantidad adicional de un agente tensioactivo catiónico (sal de amonio cuaternario de sebo disponible en Arkema con el nombre comercial NORAMIUM[®] MS50) en una mezcla de 50/41/6/3, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una novena composición de recubrimiento (Muestra 9) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Dow Chemicals con el nombre comercial U418[®]) con agua, retardante, y una emulsión de parafina catiónica (disponible en Michelman con el nombre comercial ME 70350AE) en una mezcla de 50/39/6/5, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Se preparó una décima composición de recubrimiento (Muestra 10) al combinar una emulsión acrílica que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Dow Chemicals con el nombre comercial U418[®]) con agua, retardante, y una emulsión de parafina catiónica (disponible en Michelman con el nombre comercial ME 70350AE) en una mezcla de 50/34/6/10, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Los comportamientos de curación de las muestras se resumen en la Tabla 1

20

| Muestra N° | Tabla 1 | | | | | | | | | |
|--|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Emulsión acrílica aniónica/no iónica | 50 | 50 | | | | | | | | |
| Emulsión acrílica catiónica | | | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Agua | 44 | 44 | 64 | 44 | 44 | 44 | 44 | 41 | 39 | 34 |
| Retardante | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Tensioactivo aniónico | | | 30 | | | | | | | |
| Emulsión de parafina catiónica | | | | | | | | | 5 | 10 |
| Tensioactivo catiónico | | | | | | | | 3 | | |
| Componentes totales (% en peso) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| <i>Coefficiente de comportamiento a las 6 horas (30 °C, 65 % de humedad) expresado en porcentaje</i> | 30 | 46 | 40 | 36 | 51 | 35 | 75 | 87 | 90 | 98 |
| <i>Coefficiente de comportamiento a las 24 horas (30 °C, 65 % de humedad) expresado en porcentaje</i> | 25 | 35 | 28 | 26 | 41 | 19 | 76 | 85 | 78 | 93 |

Los datos anteriores indican que los comportamientos de curación de las emulsiones acrílicas aniónicas/no iónicas (Muestras 1 y 2) eran, de media, inferiores a los de las emulsiones acrílicas catiónicas (Muestras 4-10) tanto a las 6 como a las 24 horas. Los comportamientos de curación de las Muestras 1 y 2 fueron de media similares a los de la Muestra 3, que contenía únicamente el 30 % de un tensioactivo aniónico sin nada de emulsión polimérica acrílica.

Por otra parte, las emulsiones acrílicas catiónicas (Muestras 4-7) mostraban un comportamiento de curación mejorado a las 6 y 24 horas de media.

Las Muestras 7 y 8 mostraban que el comportamiento de curación de la emulsión acrílica catiónica se puede mejorar sustituyendo parte del agua con un tensioactivo catiónico que en este caso era el 3 % de un compuesto de amonio cuaternario de sebo. Por tanto, los métodos y composiciones de recubrimiento preferidos de la invención suponen una cantidad de al menos el 3 % del peso total de un tensioactivo catiónico.

Las Muestras 9 y 10 indicaban que el comportamiento de curación de la emulsión acrílica catiónica se podía mejorar sustituyendo una pequeña porción de la emulsión acrílica con una emulsión de parafina catiónica. Por tanto, en métodos y composiciones de recubrimiento preferidos de la invención, las emulsiones acrílicas catiónicas se combinan con al menos el 5 % y más preferentemente al menos el 10 % (peso total de la composición líquida) de una emulsión de parafina catiónica.

Ejemplo 2

Se prepararon diversas formulaciones de recubrimiento (de otro modo denominadas en el presente documento como composiciones de recubrimiento) al combinar emulsiones poliméricas de parafina disponibles en el mercado, que contienen un tensioactivo aniónico/no iónico o un tensioactivo catiónico, con agua y un agente retardante convencional (por ejemplo, ácido cítrico o citrato sódico).

Estas composiciones de recubrimiento se sometieron a ensayo para el comportamiento de curación de acuerdo con el patrón francés NF-18-371.

5 De este modo, se preparó una composición de recubrimiento (Muestra 11) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo aniónico/no iónico (disponible en el mercado en Bärlocher con el nombre comercial CERAXOLIN® N329) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

10 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 12) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo aniónico/no iónico (disponible en el mercado en Keim Additec con el nombre comercial Ultralube® E329) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

15 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 13) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo aniónico/no iónico (disponible en el mercado en Süd Chemie con el nombre comercial WULKONYL® RT50) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

20 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 14) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Repsol con el nombre comercial REDEMULS® C108) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

25 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 15) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Repsol con el nombre comercial VUKONYL® KN50) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

30 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 16) al combinar una emulsión de parafina que comprende un tensioactivo catiónico (disponible en el mercado en Michelman con el nombre comercial ME 70350AE™) con agua y retardante en una mezcla de 50/44/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

35 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 17) usando menos emulsión de parafina descrita para la Muestra 16 y más agua, con el retardante aún al 6 %, en una mezcla de 30/64/6, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

40 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 18) al combinar la misma emulsión de parafina catiónica usada en la Muestra 16, con agua, retardante, y también una pequeña cantidad (2 %) de una amina grasa (por ejemplo, dioleato de diamina C18) sustituyendo parte del agua, en una mezcla de 50/42/6/2, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

45 Se preparó otra composición de recubrimiento (Muestra 19) similar a la Muestra 18 sustituyendo una gran parte de la emulsión de parafina catiónica con un ácido graso de una diamina (por ejemplo, dioleato de diamina C18). Por lo tanto, la cantidad relativa de emulsión catiónica de parafina, agua, retardante, y ácido graso de una diamina era de 30/62,5/6/1,5, respectivamente, en términos de porcentaje en peso.

Los comportamientos de curación de las muestras se resumen en la Tabla 2.

45

| Muestra N° | Tabla 2 | | | | | | | | |
|---|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Emulsión de parafina aniónica/no iónica | 50 | 50 | 50 | | | | | | |
| Emulsión de parafina catiónica | | | | 50 | 50 | 50 | 30 | 50 | 30 |
| Agua | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 64 | 42 | 62,5 |
| Retardante | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Ácido graso de diamina | | | | | | | | 2 | 1,5 |
| Componentes totales (% en peso) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Coefficiente de comportamiento a las 6 horas (30 °C, 65 % de humedad) expresado en porcentaje | 60 | 62 | 55 | 91 | 90 | 95 | 93 | 100 | 98 |
| Coefficiente de comportamiento a las 24 horas (30 °C, 65 % de humedad) expresado en porcentaje | 50 | 49 | 49 | 80 | 82 | 87 | 85 | 98 | 92 |

50 Los datos anteriores indican que el comportamiento de curación de las emulsiones de parafina aniónica/no iónica (Muestras 11-13) era, de media, muy inferior al de las emulsiones de parafina catiónica (Muestras 14-19) en general tanto a las 6 como a las 24 horas. Se observó que todos los coeficientes de comportamiento de las emulsiones de parafina catiónica eran del 90 % y superior.

5 Los inventores también se sorprendieron al descubrir que cuando se sustituía el 20 % aproximadamente de la emulsión de parafina catiónica por agua, el comportamiento de curación no se deterioraba significativamente. Por ejemplo, la Muestra 17 contenía un 20 % menos de la emulsión de parafina catiónica que la Muestra 16, y se observó que el coeficiente de comportamiento a las 6 horas caía entre el 95 % y el 93 % y el coeficiente de comportamiento a las 24 horas caía entre el 87 % y el 85 %.

10 Se observó un comportamiento de curación mejorado cuando se incorpora un ácido graso de una diamina (compárense las Muestras 16 y 18), y esta mejora en el comportamiento fue particularmente notable en las muestras donde la emulsión de parafina catiónica se redujo desde el 50 % al 30 % (compárense la Muestra 17 con la Muestra 19). Por lo tanto, los métodos y composiciones de recubrimiento preferidos de la presente invención además comprenden el uso de un compuesto de curación, tal como un ácido graso de una diamina.

15 Los ejemplos y realizaciones anteriores se presentan únicamente con fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de la superficie de una composición cementosa hidratable, que comprende:

5 el suministro de una composición cementosa hidratable que comprende un aglutinante cementoso hidratable, agua mezclada con dicho aglutinante cementoso hidratable en una cantidad suficiente para iniciar su hidratación, y al menos un agregado que comprende arena, grava triturada, piedras, o sus mezclas, dicha composición cementosa hidratable que tiene al menos una superficie externa; y
 10 la aplicación sobre dicha al menos una superficie externa de dicha composición cementosa hidratable de una composición de recubrimiento líquida que es una emulsión catiónica que tiene un vehículo acuoso con el cero por ciento a no más del 1 % del peso total de asfalto o bitumen en la composición de recubrimiento líquida, dicha emulsión catiónica que comprende:

15 (a) al menos un compuesto de curación que comprende un polímero acrílico, una cera de parafina, o sus mezclas, dicho al menos un compuesto de curación que se dispersa dentro de dicha emulsión catiónica y que funciona de ese modo para impedir la evaporación de agua de dicha superficie de la composición cementosa hidratable después de que dicha composición de recubrimiento líquida se haya aplicado sobre dicha superficie;
 20 (b) al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento líquida sobre dicha superficie; y
 (c) al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha composición de recubrimiento líquida.

25 2. El método de la reivindicación 1, donde dicho al menos un compuesto de curación es un polímero acrílico en una cantidad del 30 %-70 % en base al peso total de dicha composición de recubrimiento líquida.

3. El método de la reivindicación 1, donde dicho al menos un compuesto de curación es parafina en una cantidad del 30 %-70 % en base al peso total de dicha composición de recubrimiento líquida.

30 4. El método de las reivindicaciones 1, 2 o 3 donde dicha composición de recubrimiento líquida comprende un polímero acrílico y cera de parafina.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho al menos un tensioactivo catiónico comprende una sal de una amina primaria, secundaria o terciaria; una sal de diamina, triamina, o poliaminas; un compuesto de amonio cuaternario; un óxido de amina; un aminoácido; un compuesto anfótero, una éteramina; una amida; un borato de una alquilenamida; o sus mezclas.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde dicho al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha emulsión
 40 comprende una amina, un óxido de amina, una éteramina, un aminoácido, una amida, un compuesto de amonio cuaternario, un borato de alquilenamida, sales de cualquiera de los anteriores, o sus mezclas.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6 donde dicho al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha emulsión es
 45 una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, o una de sus mezclas.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 y 7, donde dicho al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha emulsión es una diamina, triamina, poliamina, o una de sus mezclas.

50 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento sobre dicha superficie está presente en dicha composición de recubrimiento en una cantidad del 1 %-20 % del peso total de dicha composición de recubrimiento.

55 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento sobre dicha superficie comprende un ácido carboxílico o sus sales, ácido málico o sus sales, ácido tartárico o sus sales, ácido cítrico o sus sales, ácido glucónico o sus sales, ácido heptagluconico o sus sales, o una de sus mezclas.
 60

11. El método de la reivindicación 10 donde dicho al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento sobre dicha superficie es un ácido cítrico o sus sales.

65

12. Una composición para el tratamiento de la superficie de una composición cementosa hidratable, que comprende una emulsión catiónica que tiene un vehículo acuoso con el cero por ciento a no más del 1 % del peso total de asfalto o bitumen en la composición, dicha emulsión catiónica que comprende:

- 5 (a) al menos un compuesto de curación que comprende un polímero acrílico, una cera de parafina, o sus mezclas, dicho al menos un compuesto de curación que se dispersa dentro de dicha emulsión catiónica y que actúa de esta forma para impedir la evaporación de agua de dicha superficie de la composición cementosa hidratable después de que dicha composición de recubrimiento líquida se haya aplicado sobre dicha superficie;
- 10 (b) al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable después de que se haya aplicado dicha composición de recubrimiento sobre dicha superficie; y
- (c) al menos un tensioactivo catiónico que actúa dispersando dicho al menos un compuesto de curación dentro de dicho vehículo acuoso de dicha composición.

15 13. La composición de la reivindicación 12, donde el al menos un compuesto de curación es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3.

20 14. La composición de las reivindicaciones 12 o 13 donde el al menos un tensioactivo catiónico es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

15. La composición de las reivindicaciones 12, 13 o 14, donde el al menos un componente que actúa retardando el fraguado de dicho aglutinante cementoso hidratable es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.