

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 136**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/06** (2006.01)

**C04B 111/20** (2006.01)

**C04B 111/34** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 16/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2006 E 06754251 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 1893547**

54 Título: **Provisión de resistencia a la congelación y descongelación a composiciones cementosas**

30 Prioridad:

**14.06.2005 US 690237 P**

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

**05.05.2015**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)  
PATENTE, MARKEN, DR.-ALBERT-FRANK-  
STRASSE 32  
83303 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**KERNS, MICHAEL, L.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 535 136 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

Provisión de resistencia a la congelación y descongelación a composiciones cementosas

Antecedentes

5 Se sabe bien que los ciclos de congelación y descongelación pueden ser extremadamente dañinos para composiciones de cemento endurecidas saturadas con agua tales como el hormigón. La técnica mejor conocida para impedir o reducir el daño provocado es la incorporación en la composición de vacíos o poros finos de manera microscópica. Los poros o vacíos funcionan como cámaras de expansión internas y, por tanto, pueden proteger el hormigón frente al daño por heladas al aliviar la presión hidráulica producida por un frente de congelación en avance en el hormigón. El método usado en la técnica anterior para producir de manera artificial tales vacíos en hormigón ha sido por medio de agentes incorporadores de aire, que estabilizan burbujas de aire diminutas que quedan atrapadas en el hormigón durante el mezclado.

Estos vacíos de aire se estabilizan normalmente mediante el uso de tensioactivos durante el proceso de mezclado del hormigón. Desafortunadamente, este enfoque de incorporar vacíos de aire en hormigón está plagado de varios problemas de producción y colocación, siendo los siguientes algunos de ellos:

15 Contenido de aire: Cambios en contenido de aire de la mezcla cementosa pueden dar como resultado hormigón con escasa resistencia al deterioro por congelación y descongelación si el contenido de aire disminuye con el tiempo o reducir la resistencia a la compresión del hormigón si el contenido de aire aumenta con el tiempo. Ejemplos son el bombeo de hormigón (disminuir el contenido de aire mediante compresión), adición en el lugar de trabajo de un superplastificante (a menudo eleva el contenido de aire o desestabiliza el sistema de vacíos de aire), interacción de  
20 ingredientes específicos con el tensioactivo incorporador de aire (podría aumentar o disminuir el contenido de aire).

Estabilización de los vacíos de aire: La incapacidad para estabilizar burbujas de aire puede deberse a la presencia de materiales que adsorben el tensioactivo de estabilización, es decir, cenizas volantes con carbono de alta área superficial o insuficiente agua para que el tensioactivo actúe apropiadamente, es decir, hormigón de bajo asentamiento.

25 Características de los vacíos de aire: La formación de burbujas que son demasiado grandes para proporcionar resistencia a la congelación y descongelación puede ser el resultado de áridos de mala calidad o mal clasificados, del uso de otros ingredientes que desestabilizan las burbujas, etc. Tales vacíos son a menudo inestables y tienden a flotar en la superficie del hormigón fresco.

30 Sobreacabado: Eliminación de aire mediante sobreacabado, elimina aire de la superficie del hormigón, dando como resultado normalmente deterioro mediante incrustación de la zona evacuada de pasta de cemento adyacente a la superficie sobreacabada.

La generación y estabilización de aire en el momento del mezclado y que garantiza que permanece en la cantidad y el tamaño de vacío de aire apropiados hasta que se endurece el hormigón son los mayores retos del día a día para los productores de hormigón premezclado en Norteamérica.

35 El documento JP 08 059327 A da a conocer una composición de hormigón inclusora de aire excelente en cuanto a la resistencia al daño por congelación incluso cuando se añade un agente antiespumante mediante el mezclado de una microperla hueca y un agente antiespumante en una composición de hormigón que contiene éter de celulosa soluble en agua. La microperla hueca polimérica consiste en una película elástica globular polimérica, y el diámetro se controla a  $\leq 200$  nm, preferiblemente a  $\leq 50$  nm. Las microperlas huecas poliméricas no son degradables.

40 El documento JP 2002 294656 A proporciona un producto de hormigón que tiene un efecto en la mejora de un ecosistema utilizando plásticos biodegradables solos, o sustancia de intercambio iónico, sustancia que contiene agua, o características de la sustancia que contiene agua. Se forman poros desde la superficie hasta el interior del hormigón utilizando los plásticos biodegradables que pueden mezclarse con cemento de modo que pueden degradarse por bacterias, hongos y componentes alcalinos. Los plásticos biodegradables solos, o sustancia de  
45 intercambio iónico, sustancia que contiene agua o materia sólida formada mezclando la sustancia que contiene agua se mezclan en el momento de formación del hormigón por adelantado, y la sustancia mezclada se dispone en el hormigón.

El hormigón con aire incorporado de manera adecuada sigue siendo uno de los tipos de hormigón más difíciles de preparar. El contenido de aire y las características del sistema de vacíos de aire incorporado en el hormigón no pueden controlarse por medios cuantitativos directos, sino sólo indirectamente a través de la cantidad/el tipo de agente incorporador de aire añadido a la mezcla. Factores tales como la composición y la forma de partícula de los áridos, el tipo y la cantidad de cemento en la mezcla, la consistencia del hormigón, el tipo de mezclador usado, el

5 tiempo y la temperatura de mezclado influyen todos en el rendimiento del agente incorporador de aire. La distribución de tamaño de vacío en hormigón con aire incorporado habitual puede mostrar un intervalo de variación muy amplio, de entre 10 y 3.000 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) o más. En tal hormigón, además de los pequeños vacíos que son esenciales para la resistencia a la congelación-descongelación cíclicas, ha de aceptarse la presencia de vacíos más grandes, que contribuyen en pequeña medida a la durabilidad del hormigón y podrían reducir la resistencia mecánica del hormigón, como una característica inevitable.

10 Las características de un sistema de vacíos de aire en hormigón endurecido se determinan por medio del método de ensayo habitual de la norma ASTM C457 para la determinación microscópica de parámetros del sistema de vacíos de aire en hormigón endurecido. Estas características se expresan como una serie de parámetros que son  
15 indicativos del tamaño de vacío promedio (área superficial específica), abundancia volumétrica (contenido de aire) y distancia promedio entre los vacíos (factor de separación). Se han usado estos valores en la industria del hormigón para determinar el rendimiento y la durabilidad esperados del hormigón en un entorno de congelación cíclica saturado con agua. Las directrices del ACI recomiendan que el área específica sea mayor de 600 pulgadas<sup>-1</sup> y el factor de separación igual a o menor de 0,008 pulgadas para garantizar la resistencia a ciclos de congelación y descongelación.

20 Los expertos en la técnica han aprendido a controlar estas influencias mediante la aplicación de reglas apropiadas para preparar hormigón con aire incorporado. Sin embargo, requieren el ejercicio de un cuidado particular al preparar tal hormigón y de manera continuada, comprobar el contenido de aire, porque si el contenido de aire es demasiado bajo, la resistencia a las heladas del hormigón será inadecuada, mientras que por otro lado, si el contenido de aire es demasiado alto afectará adversamente a la resistencia a la compresión.

Los métodos para controlar los vacíos de aire en la técnica anterior a menudo dan como resultado un rendimiento irregular. Si no se incorporan burbujas de aire de tamaño y separación aceptables mediante la acción de mezclado, entonces ninguna cantidad de sistemas químicos de estabilización de burbujas puede producir una estructura de vacíos de aire aceptable en el hormigón endurecido.

25 Por tanto, es deseable proporcionar un ingrediente que produzca una estructura de vacíos duradera frente a la congelación-descongelación directamente en una mezcla cementosa, sin requerir las condiciones de cizallamiento para la generación de burbujas de aire de tamaño apropiado durante el mezclado. Las estructuras de vacíos pueden comprender vacíos de tamaño óptimo en la mezcla que dotan a la composición cementosa de una durabilidad frente  
30 a la congelación-descongelación mejorada. El ingrediente también debe reducir o eliminar la reducción de resistencia a la compresión para productos fabricados a partir de mezclas que contienen ingredientes químicos incorporadores de aire convencionales.

#### Sumario

Se proporciona una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación que comprende cemento hidráulico y partículas poliméricas al menos parcialmente degradables.

35 Se proporciona un método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación que comprende formar una mezcla de agua, cemento hidráulico y partículas poliméricas al menos parcialmente degradables.

#### Descripción detallada

40 Se proporciona una composición cementosa con durabilidad frente a la congelación-descongelación mejorada. La resistencia a la congelación-descongelación de la composición cementosa se proporciona mediante la incorporación de contenidos de "aire" predecibles mediante el uso de partículas poliméricas degradables pequeñas que tienen dimensiones seleccionadas y opcionalmente un producto químico o combinación de productos químicos añadido que generan gas cuando se dispersan en la mezcla cementosa. Aunque no pretende limitarse por la teoría, las partículas poliméricas son inestables en entornos altamente alcalinos (tal como se encontraría en composiciones  
45 cementosas) y se degradan a través de hidrólisis catalizada por base a lo largo de un periodo de horas, días o semanas dejando un vacío. Las partículas poliméricas degradables también son susceptibles a la degradación por enzimas y bacterias, así como mediante catálisis a partir de metales de transición que están presentes en la composición cementosa. Por tanto, los espacios vacíos se crean durante el proceso de hidratación, durante el fraguado, y además tras endurecerse la composición cementosa.

50 Las técnicas de incorporación de aire tradicionales son variables en cuanto a su eficacia y se conocen en la técnica policarboxilatos para contenidos de aire mayores de lo deseable. Las partículas degradables dadas a conocer permiten un uso intenso de agentes desespumantes para eliminar cualquier cantidad de aire accidental que pudiera producirse a través de variabilidad en otras materias primas en el diseño de mezclas.

El uso de partículas poliméricas degradables elimina la mayor parte de los problemas en la técnica actual. Las partículas poliméricas degradables incluyen partículas totalmente degradables y partículas al menos parcialmente degradables. Por parcialmente degradables, quiere decirse que una parte de la estructura de la partícula puede no ser susceptible a la degradación hidrolítica, dejando por tanto una cavidad parcialmente llena. También hace posible el uso de materiales, es decir, cenizas volantes de alto contenido en carbono, de baja calidad que se desechan actualmente en vertederos ya que no pueden usarse en composiciones cementosas con aire incorporado sin tratamiento adicional. Esto da como resultado ahorros de cemento, y por tanto ahorros económicos. En una realización, los vacíos "creados" mediante este enfoque son aproximadamente el 6 por ciento en volumen o menos.

La composición cementosa y el método de producción de la misma usan partículas poliméricas degradables para proporcionar espacios vacíos en la matriz de material cementoso antes del fraguado final, y tales espacios vacíos actúan aumentando la durabilidad frente a la congelación-descongelación del material cementoso. Las partículas poliméricas degradables introducen vacíos en la composición cementosa para producir una estructura de vacíos completamente formada en el hormigón que resiste la degradación producida por ciclos de congelación-descongelación y no se basa en la estabilización de burbujas de aire durante el mezclado de la composición cementosa. La potenciación de la durabilidad frente a la congelación-descongelación producida por partículas poliméricas degradadas se basa en un mecanismo físico para aliviar tensiones producidas cuando se congela agua en un material cementoso. En la práctica convencional, se generan vacíos separados y de tamaño apropiado en el material endurecido usando ingredientes químicos para estabilizar los vacíos de aire incorporados en una mezcla de hormigón durante el mezclado. En las presentes composiciones cementosas convencionales, estos ingredientes químicos como clase se denominan agentes incorporadores de aire. En la composición cementosa y el método presentes, la adición de partículas poliméricas degradables en la mezcla cementosa en algún momento antes del fraguado final produce vacíos en el material endurecido. Adicionalmente, pueden continuar produciéndose vacíos en la composición cementosa tras el fraguado a través de la degradación de las partículas poliméricas.

Las composiciones cementosas proporcionadas comprenden generalmente cemento hidráulico, partículas poliméricas degradables. Se añade agua para formar la composición cementosa en una pasta. La composición cementosa incluye morteros, lechadas, hormigón proyectado, hormigones o cualquier otra composición que comprenda cemento. Las aplicaciones para las composiciones cementosas dadas a conocer incluyen losas, pavimento (al que normalmente es difícil incorporar aire por medios convencionales), aplicaciones verticales, composiciones de cemento vaciado premoldeado y artículos formados a partir de composiciones cementosas.

La composición cementosa en la que se usa el presente ingrediente estará expuesta generalmente al entorno; es decir, la composición cementosa estará en un entorno expuesto a la intemperie y ciclos de congelación-descongelación.

El cemento hidráulico puede ser un cemento Portland, un cemento de aluminato de calcio, un cemento de fosfato de magnesio, un cemento de fosfato de magnesio y potasio, un cemento de sulfoaluminato de calcio o cualquier otro aglomerante hidráulico adecuado. Pueden incluirse áridos en la composición cementosa. Los áridos pueden ser sílice, cuarzo, arena, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, calizas, calcita, feldespato, arenas aluviales, cualquier otro árido duradero, y mezclas de los mismos.

Las partículas poliméricas degradables son de un diámetro promedio de 100 micrómetros o menos, y en determinadas realizaciones pueden tener un diámetro promedio de 25 micrómetros o menos, y en otras realizaciones pueden tener un diámetro promedio de 10 micrómetros o menos. Las partículas poliméricas degradables a modo de ejemplo pero no de limitación incluyen microesferas expandidas y no expandidas, microesferas sólidas o porosas, partículas, fibras o cilindros. Las partículas poliméricas degradables pueden tener un núcleo hueco dentro de una pared exterior. Pueden usarse partículas poliméricas degradables expandidas (formadas mediante la expansión de un líquido autocontenido a una fase gaseosa) o partículas poliméricas degradables no expandidas (contienen un estado líquido no expandido). La parte interior de las partículas poliméricas degradables puede comprender una cavidad o cavidades vacías que pueden contener gas (llenas de gas) como en las partículas poliméricas degradables expandidas o líquido (llenas de líquido) tal como en las partículas poliméricas degradables no expandidas.

Además, las partículas poliméricas degradables pueden comprender una cubierta degradable que rodea una partícula sólida tal como una sal. Tales sales pueden actuar como ingredientes acelerantes tras su disolución en la disolución de poros tras la degradación de la cubierta degradable. También pueden formarse partículas sólidas del tamaño y la distribución apropiados mediante molienda de partículas o gránulos más grandes. En algunos casos, puede requerirse molienda criogénica para obtener el tamaño y la distribución apropiados. Alternativamente, pueden formarse partículas sólidas mediante un procedimiento de emulsión en el que se emulsiona una disolución del polímero y se separa del disolvente. También pueden usarse otras técnicas de emulsión, incluyendo polimerización, para formar tales partículas.

Las partículas poliméricas pueden comprender un polímero de polilactona o poliéster. En algunas realizaciones el poliéster puede comprender poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), o copolímeros o mezclas de los mismos, por

ejemplo pero no para limitación, tales como copolímeros de poli(ácido láctico)-poli(ácido glicólico), lactida-caprolactona, lactida-óxido de etileno, lactida-carbonato cíclico, poli(éster-amidas) derivadas de lactida y poli(L-lactida-co-D-lactida). Adicionalmente, en determinadas realizaciones en las que las partículas comprenden poli(ácido láctico), copolímeros de poli(ácido láctico) o mezclas de poli(ácido láctico), a medida que se degradan las partículas en la composición cementosa, se produce ácido láctico que es un potenciador de la resistencia mecánica conocido.

Pueden proporcionarse determinadas propiedades a las partículas poliméricas degradables a partir del uso de combinaciones específicas de copolímeros. Por ejemplo, variando las razones de comonómeros de ácido láctico y glicólico, puede controlarse la tasa de hidrólisis del polímero resultante, mejorando de ese modo la tasa a la que se generan vacíos de aire en la composición cementosa endurecida. Puede lograrse un control adicional mediante el control del peso molecular del polímero de modo que se optimice el equilibrio entre las propiedades físicas (tales como la durabilidad durante el mezclado y la molienda) y la tasa de generación de vacíos de aire a través de un mecanismo de degradación hidrolítica. También pueden usarse combinaciones de polímeros para optimizar los procedimientos de producción y degradación. Además, pueden controlarse propiedades físicas, tales como el módulo del material. Por ejemplo, el aumento de la cristalinidad del polímero produce un polvo más fino debido a la facilidad de molienda, proporcionando de ese modo una estructura de vacíos de aire más finos. Además, el grado o la cantidad de reticulación del polímero pueden afectar a la tasa y el grado de degradación polimérica.

En determinadas realizaciones las dimensiones de las partículas pueden ser aquéllas que son menores de 10  $\mu\text{m}$  en diámetro promedio. Cuanto menor es el diámetro de las partículas poliméricas degradables, menor es el volumen de material que se requiere para lograr el factor de separación deseado (que es un factor pronóstico de la resistencia a la congelación y descongelación). Esto es beneficioso desde una perspectiva de rendimiento, porque se produce menos disminución de la resistencia a la compresión mediante su adición, así como desde una perspectiva económica, puesto que se requiere una menor masa de partículas o esferas. De manera similar, el grosor de pared de las partículas poliméricas degradables huecas debe ser tan delgado como sea posible, para minimizar el coste de materiales, pero lo suficientemente grueso como para resistir el daño/la fractura durante los procesos de mezclado, colocación, consolidación y acabado de la composición cementosa.

La cantidad de partículas poliméricas degradables que va a añadirse a la composición cementosa es de aproximadamente el 0,05 por ciento al 6 por ciento del volumen total o de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso de cemento seco a aproximadamente el 4 por ciento en peso de cemento seco.

Las partículas poliméricas degradables pueden añadirse a composiciones cementosas de varias formas. La primera es como un polvo seco, en el que puede usarse equipo para manipulación de polvo seco para su uso con material de densidad aparente muy baja. Las partículas poliméricas degradables pueden estar disponibles como un polvo húmedo o una suspensión espesa, que tiene el 85% de agua en peso. En determinadas realizaciones, el uso de un ingrediente líquido tal como una suspensión espesa, pasta o ingrediente de modificación de la viscosidad reduce sustancialmente la pérdida de material durante la carga del mezclador. Una tercera forma es como una masa compacta, tal como un bloque o disco, similar al ingrediente DELVO® ESC comercializado por Degussa Admixtures, Inc. Cleveland, Ohio. Las partículas poliméricas degradables se forman previamente en unidades diferenciadas con un adhesivo que se descompone en agua.

La composición cementosa descrita en el presente documento puede contener otros aditivos o componentes y no debe limitarse a las formulaciones establecidas. Los aditivos de cemento que pueden añadirse independientemente incluyen, pero no se limitan a: incorporadores de aire, áridos, puzolanas, dispersantes, aceleradores/potenciadores del fraguado y la resistencia mecánica, retardadores del fraguado, reductores de agua, inhibidores de la corrosión, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, agentes modificadores de la reología, repelentes de agua, fibras, ingredientes impermeabilizantes, reductores de la permeabilidad, adyuvantes de bombeo, ingredientes fungicidas, ingredientes germicidas, ingredientes insecticidas, ingredientes minerales finamente divididos, reductor de la reactividad alcalina, ingredientes adherentes, ingredientes de reducción de la contracción, y cualquier otro ingrediente o aditivo que no afecte adversamente a las propiedades de la composición cementosa. No es necesario que las composiciones cementosas contengan uno de cada uno de los aditivos anteriores.

Pueden incluirse áridos en la formulación cementosa para proporcionar morteros que incluyen áridos finos, y hormigones que también incluyen áridos gruesos. Los áridos finos son materiales que pasan casi completamente a través de un tamiz número 4 (normas ASTM C 125 y ASTM C 33), tal como arena silícea. Los áridos gruesos son materiales que quedan retenidos predominantemente sobre un tamiz número 4 (normas ASTM C 125 y ASTM C 33), tales como sílice, cuarzo, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, calizas, calcita, feldeespato, arenas aluviales, arenas o cualquier otro árido duradero, y mezclas de los mismos.

Una puzolana es un material silíceo o aluminosilíceo que presenta poco o ningún valor cementoso pero que reaccionará químicamente, en presencia de agua y en forma finamente dividida, con el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento Portland para formar materiales con propiedades cementosas. La tierra de diatomeas, los pedernales opalinos, las arcillas, las pizarras, las cenizas volantes, la escoria, el humo de sílice, las tobas volcánicas y las pumicitas son algunas de las puzolanas conocidas. Determinadas escorias de alto horno

granuladas molidas y cenizas volantes de alto contenido en calcio presentan propiedades tanto puzolánicas como cementosas. Puzolana natural es un término de la técnica usado para definir las puzolanas que se producen en la naturaleza, tales como tobas volcánicas, piedras pómez, tierras de trass, tierras de diatomeas, pedernales opalinos y algunas pizarras. Los materiales nominalmente inertes también pueden incluir cuarzo en bruto finamente dividido, dolomías, calizas, mármol, granito, y otros. Las cenizas volantes se definen en la norma ASTM C618.

Si se usa, el humo de sílice puede estar no compactado o puede estar parcialmente compactado o añadirse como una suspensión espesa. El humo de sílice reacciona adicionalmente con los subproductos de hidratación del aglomerante de cemento, lo que proporciona un aumento de la resistencia mecánica de los artículos terminados y disminuye la permeabilidad de los artículos terminados. El humo de sílice, u otras puzolanas tales como cenizas volantes o arcilla calcinada tal como metacaolín, puede añadirse a la mezcla cementosa en una cantidad de desde el 5% hasta el 70% basándose en el peso de material cementoso.

Si se usa un dispersante en la composición cementosa puede ser cualquier dispersante adecuado tal como lignosulfonatos, beta-naftalenosulfonatos, condensados sulfonados de melanina-formaldehído, poliaspartatos, policarboxilatos con y sin unidades de poliéter, resinas de condensado de naftalenosulfonato-formaldehído, por ejemplo, el dispersante LOMAR D® (Cognis Inc., Cincinnati, Ohio) o dispersantes oligoméricos.

Pueden usarse dispersantes de policarboxilato, mediante lo que quiere decirse un dispersante que tiene una estructura principal carbonada con cadenas laterales colgantes, en el que al menos una parte de las cadenas laterales se unen a la estructura principal a través de un grupo carboxilo o un grupo éter. El término dispersante también pretende incluir aquellos productos químicos que también funcionan como plastificante, reductor de agua de gran intervalo, fluidizante, agente antifloculante o superplastificante para composiciones cementosas. Pueden encontrarse ejemplos de dispersantes de policarboxilato en la publicación estadounidense n.º 2002/0019459 A1, la patente estadounidense n.º 6.267.814, la patente estadounidense n.º 6.290.770, la patente estadounidense n.º 6.310.143, la patente estadounidense n.º 6.187.841, la patente estadounidense n.º 5.158.996, la patente estadounidense n.º 6.008.275, la patente estadounidense n.º 6.136.950, la patente estadounidense n.º 6.284.867, la patente estadounidense n.º 5.609.681, la patente estadounidense n.º 5.494.516; la patente estadounidense n.º 5.674.929, la patente estadounidense n.º 5.660.626, la patente estadounidense n.º 5.668.195, la patente estadounidense n.º 5.661.206, la patente estadounidense n.º 5.358.566, la patente estadounidense n.º 5.162.402, la patente estadounidense n.º 5.798.425, la patente estadounidense n.º 5.612.396, la patente estadounidense n.º 6.063.184, y la patente estadounidense n.º 5.912.284, la patente estadounidense n.º 5.840.114, la patente estadounidense n.º 5.753.744, la patente estadounidense n.º 5.728.207, la patente estadounidense n.º 5.725.657, la patente estadounidense n.º 5.703.174, la patente estadounidense n.º 5.665.158, la patente estadounidense n.º 5.643.978, la patente estadounidense n.º 5.633.298, la patente estadounidense n.º 5.583.183 y la patente estadounidense n.º 5.393.343, que se incorporan todas al presente documento como referencia, como si se escribieran totalmente a continuación.

El término dispersante oligomérico se refiere a oligómeros que son un producto de reacción de: el componente A, opcionalmente el componente B y el componente C; en el que cada componente A es independientemente un resto funcional, no degradable que se adsorbe sobre una partícula cementosa; en el que el componente B es un resto opcional, cuando está presente, cada componente B es independientemente un resto no degradable que está dispuesto entre el resto de componente A y el resto de componente C; y en el que el componente C es al menos un resto que es un polímero no iónico, lineal o ramificado, soluble en agua, sustancialmente que no se adsorbe en partículas de cemento. Se dan a conocer dispersantes oligoméricos en la patente estadounidense n.º 6.133.347, la patente estadounidense n.º 6.492.461 y la patente estadounidense n.º 6.451.881, que se incorporan al presente documento como referencia, como si se escribieran totalmente a continuación.

Los aceleradores/potenciadores del fraguado y la resistencia mecánica que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, una sal de nitrato de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio; una sal de nitrito de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio; un tiocianato de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio; una alcanolamina; un tiosulfato de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio; un hidróxido de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio; una sal de ácido carboxílico de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o aluminio (preferiblemente, formiato de calcio); una polihidroxilalquilamina; una sal de haluro de un metal alcalino o metal alcalinotérreo (preferiblemente, bromuro). Los ejemplos de aceleradores que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, POZZOLITH® NC534, acelerador de tipo distinto a cloruro y/o RHEOCRETE® CNI, inhibidor de la corrosión a base de nitrito de calcio, comercializados ambos con las marcas comerciales por Degussa Admixtures, Inc. de Cleveland, Ohio.

Las sales de ácido nítrico tienen la fórmula general  $M(NO_3)_a$  en la que M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en la que a es 1 para sales de metales alcalinos, 2 para sales de metales alcalinotérreos y 3 para sales de aluminio. Se prefieren las sales de ácido nítrico de Na, K, Mg, Ca y Al.

Las sales de nitrito tienen la fórmula general  $M(NO_2)_a$  en la que M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en la que a es 1 para sales de metales alcalinos, 2 para sales de metales alcalinotérreos y 3 para sales

de aluminio. Se prefieren las sales de ácido nítrico de Na, K, Mg, Ca y Al.

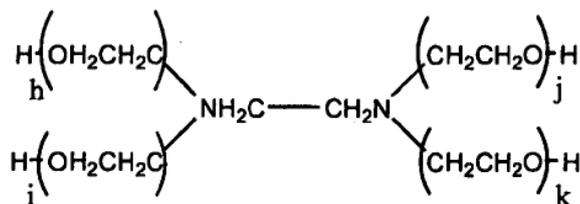
Las sales del ácido tiocianico tienen la fórmula general  $M(\text{SCN})_b$ , en la que M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en la que b es 1 para sales de metales alcalinos, 2 para sales de metales alcalinotérreos y 3 para sales de aluminio. Estas sales se conocen de manera diversa como sulfocianatos, sulfocianuros, rodantatos o sales de rodanuro. Se prefieren las sales de ácido tiocianico de Na, K, Mg, Ca y Al.

Alcanolamina es un término genérico para un grupo de compuestos en los que nitrógeno trivalente se une directamente a un átomo de carbono de un alcohol alquílico. Una fórmula representativa es  $\text{N}[\text{H}]_c[(\text{CH}_2)_d\text{CHRCH}_2\text{R}]_e$ , en la que R es independientemente H u OH, c es 3-e, d es de 0 a aproximadamente 4 y e es de 1 a aproximadamente 3. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y triisopropanolamina.

Las sales de tiosulfato tienen la fórmula general  $\text{M}_f(\text{S}_2\text{O}_3)_g$  en la que M es metal alcalino o un metal alcalinotérreo o aluminio, y f es 1 ó 2 y g es 1, 2 ó 3, dependiendo de las valencias de los elementos metálicos M. Se prefieren las sales de ácido de tiosulfato de Na, K, Mg, Ca y Al.

Las sales de ácido carboxílico tienen la fórmula general  $\text{RCOOM}$  en la que R es H o alquilo  $\text{C}_1$  a aproximadamente  $\text{C}_{10}$ , y M es metal alcalino o un metal alcalinotérreo o aluminio. Se prefieren las sales de ácido carboxílico de Na, K, Mg, Ca y Al. Un ejemplo de sal de ácido carboxílico es formiato de calcio.

Una polihidroxiálquilamina puede tener la fórmula general



en la que h es de 1 a 3, i es de 1 a 3, j es de 1 a 3 y k es de 0 a 3. Una polihidroxiálquilamina preferida es tetrahidroxiétilendiamina.

Se usan ingredientes de retardo del fraguado, o también conocidos como de fraguado retrasado o de control de la hidratación para retardar, retrasar o ralentizar la velocidad de fraguado de composiciones cementosas. Pueden añadirse a la composición cementosa tras la dosificación inicial o algunas veces tras haber comenzado el proceso de hidratación. Se usan retardadores del fraguado para compensar el efecto de aceleración de climas cálidos sobre el fraguado de composiciones cementosas, o retrasar el fraguado inicial de composiciones cementosas cuando aparecen condiciones de colocación difíciles, o problemas de suministro al lugar de trabajo, o para dejar tiempo para procesos de acabado especiales. La mayor parte de los retardadores del fraguado también actúan como reductores de agua de bajo nivel y también pueden usarse para incorporar cierta cantidad de aire en composiciones cementosas. Pueden usarse lignosulfonatos, ácidos carboxílicos hidroxilados, bórax, ácidos glucónico, tartárico y otros ácidos orgánicos y sus correspondientes sales, fosfonatos, determinados hidratos de carbono tales como azúcares, polisacáridos y ácidos de azúcar y mezclas de los mismos como ingredientes retardadores.

Los inhibidores de la corrosión en composiciones cementosas sirven para proteger acero de refuerzo incluido frente a la corrosión. La naturaleza altamente alcalina de las composiciones cementosas produce que se forme una película de óxido protector no corrosiva y pasiva sobre el acero. Sin embargo, la carbonatación o la presencia de iones cloruro de descongeladores o agua de mar, junto con oxígeno pueden destruir o penetrar en la película y dar como resultado corrosión. Los ingredientes inhibidores de la corrosión ralentizan químicamente esta reacción de corrosión. Los materiales usados más comúnmente para inhibir la corrosión son nitrito de calcio, nitrito de sodio, benzoato de sodio, determinados fosfatos o fluorosilicatos, fluoroaluminatos, aminas, agentes repelentes de agua de base orgánica y productos químicos relacionados.

En el campo de la construcción, se han desarrollado a lo largo de los años muchos métodos de protección de composiciones cementosas frente a tensiones de tracción y el posterior agrietamiento. Un método moderno implica distribuir fibras por toda una mezcla cementosa fresca. Tras el endurecimiento, esta composición cementosa se denomina cemento reforzado con fibras. Las fibras puede estar compuestas por materiales de zirconio, carbono, acero, fibra de vidrio o materiales sintéticos, por ejemplo, polipropileno, nailon, polietileno, rayón, aramida de alta resistencia mecánica, o mezclas de los mismos.

Los ingredientes impermeabilizantes reducen la permeabilidad del hormigón que tiene bajo contenido de cemento, altas razones de agua-cemento o una deficiencia de finos en la parte de áridos. Estos ingredientes retardan la penetración de humedad en hormigón húmedo e incluyen determinados jabones, estearatos y productos del petróleo.

- 5 Se usan reductores de la permeabilidad para reducir la tasa a la que se transmite agua a presión a través de composiciones cementosas. Pueden emplearse humo de sílice, cenizas volantes, escoria triturada, metacaolín, puzolanas naturales, reductores de agua y látex para disminuir la permeabilidad de las composiciones cementosas.

- 10 Se añaden adyuvantes de bombeo a mezclas de cemento para mejorar la capacidad de bombeo. Estos ingredientes espesan las composiciones cementosas fluidas, es decir, aumentan su viscosidad, para reducir la deshidratación de la pasta mientras que está a presión desde la bomba. Entre los materiales usados como adyuvantes de bombeo en composiciones cementosas están polímeros orgánicos y sintéticos, hidroxietilcelulosa (HEC) o HEC combinada con dispersantes, polisacáridos, floculantes orgánicos, emulsiones orgánicas de parafina, alquitrán de hulla, asfalto, materiales acrílicos, bentonita y sílices pirogénicas, nanosílices, puzolanas naturales, cenizas volantes y cal hidratada.

- 15 Puede controlarse parcialmente el crecimiento de bacterias y hongos sobre o en composiciones cementosas endurecidas a través del uso de ingredientes fungicidas, germicidas e insecticidas. Los materiales más eficaces para estos fines son fenoles polihalogenados, emulsiones de dieldrín y compuestos de cobre.

- 20 Los ingredientes colorantes se componen habitualmente de pigmentos, o bien orgánicos tales como ftalocianina o bien pigmentos inorgánicos tales como pigmentos que contienen metal que comprenden, pero no se limitan a óxidos metálicos y otros, y pueden incluir, pero no se limitan a, pigmentos que contienen óxido de hierro tales como CHROMIX®L (Degussa Admixtures, Inc. Cleveland Ohio), óxido de cromo, óxido de aluminio, cromato de plomo, óxido de titanio, blanco de zinc, óxido de zinc, sulfuro de zinc, blanco de plomo, negro de hierro y manganeso, verde de cobalto, azul de manganeso, violeta de manganeso, sulfoseleniuro de cadmio, naranja de cromo, amarillo de níquel y titanio, amarillo de cromo y titanio, sulfuro de cadmio, amarillo de zinc, azul ultramar y azul de cobalto.

- 25 Los reductores de la reactividad alcalina pueden reducir la reacción álcali-áridos y limitar las fuerzas de expansión disruptivas que puede producir esta reacción en composiciones cementosas endurecidas. Las puzolanas (cenizas volantes, humo de sílice), escoria de alto horno, sales de litio y bario son especialmente eficaces.

- 30 El agente de reducción de la contracción que puede usarse comprende pero no se limita a  $RO(AO)_{1-10}H$ , en la que R es un radical alquilo  $C_{1-5}$  o cicloalquilo  $C_{5-6}$  y A es un radical alquilenos  $C_{2-3}$ , sulfato de metal alcalino, sulfatos de metal alcalinotérreo, óxidos de metal alcalinotérreo, preferiblemente sulfato de sodio y óxido de calcio. El ingrediente TETRAGUARD® es un ejemplo de un agente de reducción de la contracción (disponible de Degussa Admixtures, Inc. de Cleveland, Ohio) que puede usarse.

- 35 En una realización, la composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación comprende cemento hidráulico, agua y partículas poliméricas al menos parcialmente degradables. En determinadas realizaciones, las partículas poliméricas degradables pueden ser microesferas llenas de gas (expandidas) o llenas de líquido (no expandidas), microesferas sólidas o porosas, partículas, fibras o cilindros. En determinadas realizaciones, las partículas poliméricas degradables están presentes en un intervalo de desde aproximadamente el 0,01 por ciento a aproximadamente el 4 por ciento en peso de cemento seco; las partículas poliméricas degradables pueden tener un diámetro promedio de 100  $\mu m$  o menos; las partículas poliméricas degradables pueden tener un diámetro promedio de 25  $\mu m$  o menos; y/o las partículas poliméricas degradables pueden tener un diámetro promedio de 10  $\mu m$  o menos. Las partículas poliméricas degradables pueden comprender un polímero de poliéster o polímero de polilactona. En determinadas realizaciones, el poliéster puede comprender poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), o copolímeros o mezclas de los mismos, por ejemplo pero no para limitación, tales como poli(ácido láctico)-poli(ácido glicólico), lactida-caprolactona, lactida-óxido de etileno, lactida-carbonato cíclico, poli(éster-amidas) derivadas de lactida y poli(L-lactida-co-D-lactida).

- 50 En otra realización, las composiciones cementosas descritas anteriormente comprenden además independientemente al menos uno de los siguientes: dispersantes, incorporadores de aire, aceleradores/potenciadores de fraguado y resistencia mecánica, retardadores del fraguado, reductores de agua, áridos, inhibidores de la corrosión, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, agentes modificadores de la reología, repelentes de agua, fibras, ingredientes impermeabilizantes, reductores de la permeabilidad, adyuvantes de bombeo, ingredientes fungicidas, ingredientes germicidas, ingredientes insecticidas, ingredientes minerales finamente divididos, ingredientes colorantes, reductor de la reactividad alcalina, ingredientes adherentes, ingredientes de reducción de la contracción, o mezclas de los mismos.

- 55 En otra realización, se proporciona un método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación que comprende proporcionar una mezcla de cemento hidráulico, agua y partículas

poliméricas degradables. En determinadas realizaciones, las partículas poliméricas degradables se añaden como una masa compacta, un polvo o un ingrediente líquido tal como una suspensión espesa, una pasta o un ingrediente de modificación de la viscosidad.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1 - Velocidad de disolución: perlas de PLA de 4 mm a pH 10

Se colocaron perlas de poli(ácido láctico) (PLA) sólidas de aproximadamente 4 mm de diámetro en una disolución alcalina de NaOH (pH 10) para hacer un seguimiento de la tasa de degradación. Las perlas no se degradaron, debido al hecho de que el pH de la disolución no era lo suficientemente alto, y no se reflejaron las condiciones de disolución de poros de composición cementosa reales. Además, puesto que la tasa de degradación es una función del área superficial, se esperaba que estas perlas más grandes se degradasen de manera relativamente lenta en comparación con partículas del tamaño apropiado.

#### 15 Ejemplo 2 - Velocidad de disolución: perlas de PLA de 4 mm a pH 13

Se colocaron las perlas de poli(ácido láctico) sólidas en recipientes de vidrio con una disolución de NaOH al 25% con un pH de 13 que se aproxima más a las condiciones de disolución de poros de composición cementosa. A los 20 días, se disolvieron por completo las perlas como resultado de la hidrólisis del polímero de PLA y la formación de oligómeros de lactida y lactida de sodio. Los gránulos de PLA se degradaron en una escala temporal que sería de interés en aplicaciones de hormigón.

#### Ejemplo 3 - Velocidad de disolución: muestras de fibra de PLA

Se colocaron fibras de poli(ácido láctico) (PLA) sólidas de diversas longitudes y que tenían una anchura de 40 micrómetros en una disolución de NaOH 1,3 M y se monitorizaron visualmente para determinar el grado de degradación relativo. Ambas muestras se disolvieron por completo en un plazo de dos días. Las temperaturas elevadas (50°F, 70°F, 90°F) no tuvieron un efecto aparente sobre la velocidad de disolución tal como se determinó mediante este método.

#### Ejemplo 4

Se sumergieron dos muestras de fibras de PLA en una disolución de NaOH 1 M y se monitorizaron visualmente para determinar la degradación. Ambas muestras se degradaron a la misma tasa en un tiempo de justo más de un mes. Tal como se determinó microscópicamente basándose en el diámetro de la fibra, tras una semana el diámetro de la fibra había disminuido en aproximadamente el 40%. Las fibras de PLA parecen erosionarse radialmente en contraposición a hincharse y disolverse en masa.

#### 30 Ejemplos 5-9 - Mezclado de hormigón

Estos ejemplos demuestran que partículas de poli(ácido láctico) (PLA) sólidas se degradan en hormigón y el efecto de la liberación lenta de lactida en un sistema cementoso con hidratación. Aunque no se usó el tamaño de partícula óptimo para un factor de separación apropiado, estas mezclas modelan un sistema funcional. Se desespumaron las mezclas de hormigón para garantizar que cualquier espacio vacío adicional presente en las muestras petrográficas sería el resultado de la degradación de las partículas de PLA. Se produjeron estas partículas en un proceso de molienda y, por tanto, eran irregulares y de forma angular y no esférica. Se sometió a prueba un material de poli(ácido láctico) (PLA) sólido de tamaño de partícula de 300 micrómetros, a diferentes niveles de carga en hormigón y en comparación con muestras de control en las que se sustituyó un aditivo incorporador de aire convencional, y en las que no se incluyó incorporador de aire. A continuación en la tabla 1, se muestran los resultados.

Tabla 1 – Resultados de pruebas de hormigón

N.º de mezcla	Ejemplo de referencia sencillo 5	Ejemplo 6 424,5 g de PLA (1% vol.)	Ejemplo 7 212,3 g de PLA (0,5% vol.)	Ejemplo 8 849,1 g de PLA (2% vol.)	Ejemplo 9 0,75 onzas/cwt de MA
Cemento (lbs/yd <sup>3</sup> )	604	604	605	603	603
Agua (lbs/yd <sup>3</sup> )	290	290	290	289	289
Arena (lbs/yd <sup>3</sup> )	1220	1219	1221	1216	1148
Piedra (lbs/yd <sup>3</sup> )	1836	1834	1838	1830	1726

ES 2 535 136 T3

N.º de mezcla	Ejemplo de referencia sencillo 5	Ejemplo 6 424,5 g de PLA (1% vol.)	Ejemplo 7 212,3 g de PLA (0,5% vol.)	Ejemplo 8 849,1 g de PLA (2% vol.)	Ejemplo 9 0,75 onzas/cwt de MA
Razón agua:cemento	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Razón arena:áridos	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Dosificaciones de ingredientes					
PLA (gramos)	----	424,50	212,28	849,14	----
Desespumante TBP (% cmt)	0,02	0,02	0,02	0,02	----
Microaire (MA) (onzas/cwt)	----	----	----	----	0,75
Asentamiento del hormigón (pulgadas)	7,75	6,00	6,75	4,00	7,75
Contenido de aire del hormigón (%)					
	1,8	1,9	1,7	2,1	6,0
Tiempos de fraguado (h)					
	5,7	6,0	6,0	7,9	6,9
Resistencia a la compresión					
1 día	1930	1770	2020	750	1110
7 días	4970	5150	5700	2000	3600
28 días	6390	6350	7040	2810	4650
Resultados petrográficos					
Aire del hormigón (%)	2,2	4,2	4,0	3,8	6,0
Superficie específica (pulgadas <sup>-1</sup> )	132	222	189	179	801
Factor de separación (pulgadas)	0,050	0,021	0,027	0,028	0,004

El retardo se hizo evidente una vez que se introdujo un determinado volumen de PLA en el sistema cementoso. A este tamaño de partícula (300 micrómetros), fue evidente retardo al 2% (v/v) y por encima, basándose en el hormigón.

- 5 Para las muestras tratadas con PLA, las resistencias a la compresión fueron iguales o mayores que aquéllas para la referencia sin aire incorporado incluso a mayor contenido de vacíos de aire. Las mediciones de resistencia mecánica para las muestras tratadas con PLA fueron significativamente mayores que para aquéllas en la muestra con aire incorporado, incluso teniendo en cuenta diferencias en el contenido de aire endurecido. Al 2% (v/v basado en el hormigón) y por encima, el retado afecta al aumento de resistencia mecánica de manera negativa. Sin embargo, esto puede contrarrestarse mediante la introducción de un acelerador. Un acelerador de este tipo podría encapsularse por la partícula polimérica degradable de modo que se libere en coordinación con la degradación de la partícula.

- 15 Debe indicarse que no se esperaba que se observase resistencia a la congelación-descongelación en los ejemplos 6-8, debido al tamaño de partícula usado. Sin embargo, los exámenes petrográficos de muestras tratadas con PLA envejecidas revelaron un aumento de la cantidad de vacíos de aire presentes en comparación con los medidos durante el estado plástico, lo que muestra que las partículas se degradan a lo largo del tiempo generando vacíos de aire en el sistema cementoso.

Una partícula polimérica degradable de menor tamaño sería más favorable con respecto a las mediciones de superficie específica y factor de separación requeridas para un hormigón duradero frente a la congelación-descongelación.

- 5 Además, el uso de esferas huecas de polímero degradables (incluyendo esferas llenas) podría ser útil en la dosificación de un volumen apropiado para generar una estructura de vacíos suficiente sin retardar excesivamente la mezcla como resultado de mayores cargas de lactida. Las esferas huecas de este tipo podrían llenarse con una disolución de ingrediente acelerante para contrarrestar cualquier retardo resultante de la degradación. Además, puesto que el ingrediente acelerante no se liberaría inmediatamente en la mezcla cementosa con hidratación, no se vería comprometido el rendimiento de retención de asentamiento.

10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación que comprende cemento hidráulico, en la que la composición tiene un volumen de vacíos que es del 6 por ciento en volumen o menos y partículas poliméricas al menos parcialmente degradables en la que las partículas poliméricas degradables tienen un diámetro promedio de 100  $\mu\text{m}$  o menos.
2. Composición cementosa según la reivindicación 1, en la que las partículas poliméricas degradables comprenden al menos uno de:
- i) polímero de poliéster o polímero de polilactona;
  - ii) poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), copolímeros de los mismos, o mezclas de los mismos; o
  - 10 iii) poli(ácido láctico)-poli(ácido glicólico), lactida-caprolactona, lactida-óxido de etileno, lactida-carbonato cíclico, poli(éster-amidas) derivadas de lactida o poli(L-lactida-co-D-lactida).
3. Composición cementosa según la reivindicación 1, en la que las partículas poliméricas degradables están presentes en un intervalo de desde el 0,05% hasta el 6% del volumen total.
- 15 4. Composición cementosa según la reivindicación 1, en la que las partículas poliméricas degradables tienen un diámetro promedio de 10  $\mu\text{m}$  o menos.
5. Composición cementosa según la reivindicación 1, que comprende además independientemente al menos uno de incorporadores de aire, áridos, puzolanas, dispersantes, aceleradores/potenciadores del fraguado y la resistencia mecánica, retardadores del fraguado, reductores de agua, inhibidores de la corrosión, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, agentes modificadores de la reología, repelentes de agua, fibras, ingredientes impermeabilizantes, reductores de la permeabilidad, adyuvantes de bombeo, ingredientes fungicidas, ingredientes germicidas, ingredientes insecticidas, ingredientes minerales finamente divididos, ingredientes colorantes, reductor de la reactividad alcalina, ingredientes adherentes, ingredientes de reducción de la contracción o mezclas de los mismos; en la que cuando está presente un dispersante, el dispersante es al menos uno de lignosulfonatos, beta-naftalenosulfonatos, condensados sulfonados de melanimina-formaldehído, poliaspartatos, resinas de condensado de naftalenosulfonato-formaldehído, dispersantes oligoméricos, policarboxilatos, o mezclas de los mismos.
- 20 25
6. Método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende formar una mezcla de agua, cemento hidráulico y partículas poliméricas al menos parcialmente degradables.
- 30 7. Método según la reivindicación 6, en el que las partículas poliméricas degradables se añaden a la mezcla en al menos una de las siguientes formas:
- a. masa compacta;
  - b. polvo; o
  - c. ingrediente líquido.
- 35 8. Método según la reivindicación 6, en el que las partículas poliméricas degradables comprenden microesferas huecas.
9. Método según la reivindicación 8, en el que las microesferas huecas contienen una disolución de ingrediente acelerante.