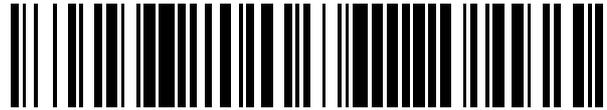


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 417**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/06** (2006.01)

**C04B 20/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2008** **E 08162747 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2157069**

54 Título: **Aglutinantes hidráulicos revestidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2016**

73 Titular/es:

**HOFFMANN MINERAL GMBH & CO. KG (100.0%)**  
**Münchener Strasse 75**  
**86633 Neuburg a.d. Donau, DE**

72 Inventor/es:

**RISCH, ALEXANDER, DR.;**  
**LÖSSL, HELMUT y**  
**BAYER, HERMINE**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 559 417 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

Aglutinantes hidráulicos revestidos

- 5 La invención se refiere a aglutinantes hidráulicos revestidos, que permanecen hidráulicamente inactivos un lapso de tiempo determinado en contacto con agua y por consiguiente alcanzan una estabilidad de almacenamiento ajustable como suspensión acuosa, sin que se produzca una reacción de hidratación. Además, la invención se refiere a sistemas de dos componentes que comprenden el aglutinante hidráulico revestido y un activador.

10 **Antecedentes técnicos**

15 Los aglutinantes hidráulicos son generalmente sustancias minerales que se endurecen por la absorción de agua y son resistentes al agua después del endurecimiento. Ejemplos de aglutinantes hidráulicos son, por una parte, sistemas de cemento, como por ejemplo el cemento Portland con sus componentes principales  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$  y el cemento aluminoso con  $CA$ ,  $CA_2$  y  $C_{12}A_7$  como componentes esenciales. A este respecto, las abreviaturas C, S, A y F indican los componentes a base de los óxidos  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  según la notación habitual en la química de los materiales de construcción. Otros ejemplos de aglutinantes hidráulicos son yesos vivos y aglomerantes de anhidrita ( $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  y  $CaSO_4$ ).

20 Para el procesamiento posterior, los aglutinantes hidráulicos se mezclan con un material de relleno, agua y según la filosofía de formulación con un número indeterminado de aditivos. Los aglutinantes hidráulicos forman la base para una pluralidad de materiales, como por ejemplo, hormigón, mortero de reparación aplicable con espátula, mortero vertible, adhesivos o solados autonivelantes.

25 Se sabe que el desarrollo temporal de la reacción hidráulica, en especial el desarrollo de la solidificación del aglutinante, para tales aplicaciones se realiza generalmente demasiado rápido o demasiado lento, y por ello se controla mediante aditivos añadidos. Este control se realiza según el estado de la técnica mediante una combinación de retardadores de fraguado y aceleradores de fraguado, que están adaptados individualmente al tipo de aglutinante. Otros aditivos usados normalmente en masas hidráulicas son agentes fluidificantes, agentes sellantes, agentes de retención de agua, agentes porógenos y agentes plastificantes, como por ejemplo dispersiones de resina sintética.

35 Los sistemas de cemento a base de cemento Portland o cemento aluminoso se pueden acelerar en general mediante las más distintas sales de sodio y calcio; como retardadores de fraguado actúan citratos, ftalatos, ácidos sulfónicos, lignosulfonatos y salicilatos. En el caso de aglomerantes de sulfato como anhidrita o hemihidrato se usan como aceleradores de en general yeso finamente molido, cloruro de sodio, sulfato de calcio o hidróxido de potasio. En el caso de este aglutinante hidráulico, actúan de forma retardante productos proteicos, melaza, colas, ácido cítrico, acético y láctico y fosfato de sodio.

40 En último término estos aditivos tienen el efecto de una aceleración o ralentización de la reacción hidráulica que sucede desde el instante de la adición del agua. Esto provoca un acortamiento o una prolongación del espacio de tiempo entre el comienzo y final de la solidificación.

45 La adición de aditivos, es decir, de los aceleradores o retardadores, se debe realizar a este respecto sólo en pequeñas cantidades, dado que en el caso de aditamentos mayores pueden aparecer de forma creciente daños, pérdida de resistencia y problemas similares en la masa endurecida.

50 Una desventaja es, además, la dependencia del proceso de solidificación del instante del amasado del aglutinante hidráulico con el agua. En cuanto se haya añadido el agua, comienza la reacción hidráulica. Los aditivos pueden influir en la cinética de la reacción y, por consiguiente, acelerar o retardar el desarrollo de la solidificación, con lo que también se desplaza el final de la solidificación. No obstante, a través de estos reguladores de fraguado no es posible realizar productos "ready to use (listos para usar)" en base a suspensiones acuosas preparadas de aglutinantes hidráulicos, que hacen superflua una mezcla con una cantidad definida de agua, y en los que el fraguado se puede comenzar, por ejemplo, mediante adición de un componente activador.

55 En el estado de la técnica se conocen aditivos que se añaden durante la elaboración de masas de mortero, yeso o cemento, a fin de reducir su absorción de agua después de la solidificación. A este respecto, el objetivo es proteger las masas en el estado ya hidratado de un deterioro debido a la absorción de agua.

60 Así los documentos EP 0846089 y DE 196 33 131 describen un yeso que se hizo hidrófobo con del 0,1 al 30 % de un aditivo químico graso, de modo que éste también se puede usar por ejemplo como revoque en la zona exterior. Este yeso se puede producir según el documento DE 196 33 131, mezclándose anhidrita o hemihidrato con agua que contiene el aditivo químico graso.

65 El documento DE 10 10 9955 describe la hidrofobización de masas fraguadas hidráulicamente, por ejemplo a base de cemento Portland, con aminas orgánicas. Éstas se le añaden según el documento DE 10 10 9955 al mortero

producido a partir del cemento para conseguir una absorción de agua reducida del producto solidificado.

Además, en el estado de la técnica se conoce la hidrofobización de aglutinantes hidráulicos.

5 Así en el documento CA 2272408 se describe el revestimiento hidrófobo de material mineral, que según la enseñanza general también puede ser un aglutinante hidráulico. El material revestido se puede añadir después como el aditivo que confiere solidez a una mezcla de mortero con, por ejemplo, cemento Portland como aglutinante hidráulico y participa en la reacción de solidificación. En particular se describe el revestimiento de wollastonita con polietilenglicol o polipropilenglicol que aumenta ante todo la resistencia a la flexión de la masa fraguada.

10 Según el documento US 2.996.394 se persigue el objetivo de conferir al aglutinante hidráulico una protección frente a la humedad del aire. Se describe un cemento Portland al que se añade una concentración de hasta el 0,4 % de ácido oleico y un compuesto de fósforo para conseguir como polvo una larga estabilidad de almacenamiento frente a humedades de aire elevadas. Sin embargo, a este respecto, no se consigue una estabilidad en el agua misma, por ejemplo como suspensión, para el aglutinante hidráulico tratado.

15 Además, en el documento WO 2004/087606 se describen aglutinantes hidráulicos revestidos con polímero, de los que se dice que la reacción hidráulica solo comienza tras un cierto periodo de latencia. Así, en dicho documento se describe un cemento blanco revestido con un 60 % en peso (con respecto al peso del aglutinante), que en contacto con agua solo reacciona tras más de 40 minutos. Con la adición de bórax se puede acortar este intervalo de tiempo a 10 minutos. Asimismo, en dicho documento se describen cementos tratados con aproximadamente el 50 % en peso o más de un silano que contiene flúor, que solo reacciona con agua tras un lapso de tiempo de más de 10 minutos. Las desventajas de un aglutinante hidráulico tratado de esta manera son la gran cantidad del agente de revestimiento requerido, así como la duración limitada de la estabilidad de menos de 60 minutos.

20 El documento EP 922 683 se refiere a un aglutinante proyectado y su uso para la fabricación de un hormigón proyectado o mortero proyectado con procesabilidad mejorada, en particular con respecto a la regulación del comienzo de la hidratación y el endurecimiento. A este respecto, el aglutinante se hidrofobiza y a continuación se trata con un acelerador exento de álcali. Como agentes de hidrofobización se mencionan el ácido esteárico y oleico (ácidos grasos), cera, sales de ácidos grasos (estearato de sodio, calcio, amonio, aluminio y cinc), resinas y oleatos de sodio, jabones de cal y emulsiones de aceite mineral y también silanos, siloxanos y aceites de silicona. De un hormigón proyectado de este tipo se dice que conserva su reactividad durante varias horas o incluso días más allá de los periodos de mezclado y de transporte, de modo que este hormigón proyectado se puede mantener sin reaccionar esencialmente en depósitos o en silos en el lugar de obra.

25 El documento CH487085 se refiere a un procedimiento para el aumento de la estabilidad en almacenamiento del cemento añadiendo un agente de hidrofobización exento de grupos carboxilo, que se combina con el cemento con un resto hidrófobo largo y un grupo funcional, como por ejemplo estearilamina. El agente de hidrofobización se puede añadir al cemento durante la elaboración de éste, es decir durante el molido del clínker. Alternativamente también se puede distribuir de alguna manera más finamente en el cemento después de la producción del cemento.

30 El documento GB 1.075.459 describe compuestos secos que contienen cemento, en los que las partículas de cemento están revestidas con un ácido graso de cadena larga o una sal metálica de éste y/o se mezclan con un aglomerante polimérico orgánico, seco, pulverulento, hidrosoluble y que contienen hasta el 5 % en peso, con respecto al cemento, de un disolvente de puente orgánico.

35 El documento US 4.909.848 se ocupa del objetivo de proporcionar un agente de sellado que presente una mejor capacidad de penetración que el cemento habitual de tamaño de partícula ultrafina y que sea capaz de conseguir un elevado efecto de barrera contra el agua. Para solucionar este objetivo, las partículas de cemento presentan un diámetro promedio de no más de 10  $\mu\text{m}$  y portan un revestimiento con una resina de silicona hidrosoluble y un agente tensoactivo. Mediante el revestimiento, las partículas se vuelven muy lisas para poder penetrar adecuadamente en hendiduras y al mismo tiempo son hidrófilas para poder aglomerarse en contacto con agua.

40 El documento US 5.098.612 se refiere a un procedimiento para la estabilización de líquidos tóxicos o radioactivos, transformándose estos líquidos con un mineral de arcilla y partículas de cemento revestidas con silicona. Como silicona se usa, por ejemplo, polidimetilsiloxano.

### Planteamiento del objetivo

45 Debido a la problemática descrita anteriormente, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar aglutinantes hidráulicos revestidos de forma especial, que sean inertes no solo frente al agua durante un lapso de tiempo determinado, de modo que por ejemplo una suspensión acuosa sea estable durante un espacio de tiempo ajustable más largo y no muestre una reacción hidráulica, sino que también requiera solo una pequeña cantidad de agente de revestimiento. En particular para el caso de una larga duración de la estabilidad se debe proporcionar además adicionalmente un activador, cuya adición finaliza la duración de la estabilidad y desencadena la reacción hidráulica.

## Divulgación de la invención

Según la invención éste objetivo se soluciona mediante un aglutinante hidráulico, provisto de un revestimiento uniforme y completo, seleccionado entre cemento, como por ejemplo cemento Portland o cemento aluminoso, y aglutinantes de sulfato de calcio, obtenible mediante aplicación de un agente de revestimiento, que comprende uno o varios compuestos del grupo (A-1) a (A-9), sobre un aglutinante hidráulico, disponiéndose el aglutinante hidráulico en la unidad mezcladora en forma de polvo y pulverizándose el agente de revestimiento en el estado líquido a una temperatura entre la temperatura ambiente y 160 °C, dependiendo la elección de la temperatura de los compuestos usados.

La invención se refiere además a suspensiones acuosas de este aglutinante hidráulico revestido.

Además, la invención proporciona un sistema de dos componentes con el aglutinante hidráulico revestido o su suspensión acuosa como componente (I) y un activador como componente (II), pudiéndose desencadenar la reacción hidráulica del aglutinante mediante la combinación de estos componentes. A este respecto, se encuentra que la hidratación discurre entonces después de la adición del activador justamente como en el aglutinante no revestido, pudiendo existir, no obstante, un cierto periodo de latencia entre el instante de la adición del activador y el comienzo de la hidratación.

Los aglutinantes hidráulicos revestidos según a invención son inertes en agua durante un lapso de tiempo determinado, de modo que por ejemplo se pueden producir suspensiones acuosas que también son estables entonces durante un cierto lapso de tiempo. Este lapso de tiempo desde la preparación de la suspensión hasta que sucede la reacción hidráulica se designa en adelante duración de la estabilidad y depende esencialmente del aglutinante y del revestimiento. En función de ellos puede ser de hasta varias horas, días o años.

Tras el vencimiento de la duración de la estabilidad dependiente del tipo de revestimiento y del aglutinante se hidrata la suspensión, lo que se atribuye a la formación paulatina de puntos de imperfección en el revestimiento, por ejemplo, por la difusión de las moléculas del revestimiento. Tras el vencimiento de la duración de estabilidad, la hidratación se desarrolla esencialmente tan rápido como en el aglutinante no revestido, y los valores de resistencia resultantes tampoco se diferencian de forma esencial.

Mediante combinaciones apropiadas de aglutinantes y agentes de revestimiento se pueden generar, por consiguiente, suspensiones acuosas según la invención, en las que la reacción de hidratación suceda después de un intervalo de tiempo ajustable. Asimismo se pueden producir suspensiones acuosas con duración de la estabilidad muy larga, que se pueden ajustar preferentemente por sistemas de dos componentes, dado que el fraguado se puede iniciar en cualquier momento mediante la adición del activador.

### Aglutinante hidráulico

Según la invención como aglutinante hidráulico se usa un sistema de cemento o un aglutinante a base de sulfato de calcio. Como ejemplos para un sistema de cemento se pueden citar en particular el cemento Portland con sus componentes principales C2S, C3S, C3A y C4AF o el cemento aluminoso con CA, CA2 y C12A7 como componentes esenciales. Ejemplos para el aglutinante a base de sulfato de calcio son yesos vivos, como hemihidrato o anhidrita.

Para conseguir un revestimiento según la invención lo más uniforme y completo posible, el aglutinante está presente en forma de polvo.

### Agente de revestimiento

El aglutinante hidráulico revestido según la invención se puede obtener mediante la aplicación de un agente de revestimiento, que comprende uno o varios compuestos del grupo (A-1) a (A-9), sobre el aglutinante hidráulico. Adicionalmente, el agente de revestimiento también puede comprender uno o varios compuestos del grupo (B-1) a (B-5).

Si el agente de revestimiento comprende varios compuestos del grupo (A-1) a (A-9), así como dado el caso (B-1) a (B-5), entonces estos se pueden aplicar individualmente en varias etapas y/o en combinación entre sí.

El grupo de los compuestos (A-1) a (A-9) se puede subdividir en aminas o sales de amonio ((A-1), (A-2) y (A-3)), compuestos a base de ácidos grasos ((A-4) y (A-5)), así como compuestos a base de silano o a base de titanato ((A-6), (A-7), (A-8) y (A-9)). A este respecto, estos compuestos se pueden usar en sustancia o también disueltos en un disolvente, como por ejemplo un alcano, lo que es habitual, por ejemplo, en los silanos (A-6) y titanatos (A-9).

Los compuestos (A-1) a (A-9) comprendidos por el agente de revestimiento se aplican normalmente en una proporción de peso de en total al menos el 0,1 % con respecto al aglutinante, preferentemente del 0,15 al 12 % y en particular del 0,2 al 6 %. A este respecto, el intervalo más preferente puede variar en función del compuesto, según se expone más adelante.

Las aminas o sales de amonio (A-1), (A-2) y (A-3), así como los compuestos a base de ácidos grasos (A-4) y (A-5) son apropiados de forma igualmente adecuada para cualquier sistema de aglutinante hidráulico.

Los silanos (A-6), (A-7) y (A-8) y titanatos (A-9) pueden establecer enlaces químicos con los grupos hidroxilo de las superficies del silicato o del óxido de aluminio y por ello son apropiados en particular para cementos, como cemento Portland o cemento aluminoso. Si a este respecto en el agente de revestimiento todavía se deben usar otros compuestos (por ejemplo de (A-1) a (A-5) y/o (B-1) a (B-5)), los agentes de revestimiento que contienen silanos o titanatos se aplican preferentemente en primer lugar. Los silanos o titanatos son menos preferentes para los aglutinantes exentos de silicatos / aluminatos, tales como yesos vivos.

A continuación se describen ahora los compuestos (A-1) a (A-9), así como (B-1) a (B-5) en detalle.

#### Aminas y sales de amonio (A-1) a (A-3)

(A-1) representa aminas



en las que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo  $C_{6-40}$  y  $R^2$  y  $R^3$  independientemente uno de otro son hidrógeno o un grupo hidrocarburo  $C_{1-40}$ , y/o sus sales.

Preferentemente, los compuestos (A-1) se usan en una proporción del 0,5 al 2 % con respecto al peso del aglutinante, refiriéndose las indicaciones de porcentajes a la respectiva amina.

A este respecto,  $R^1$  representa en particular grupos hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados. Preferentemente son grupos alquilo de cadena lineal con 8 a 22, en particular 10 a 18 átomos de carbono, como decilo, dodecilo (laurilo), tetradecilo (miristilo), hexadecilo u octadecilo (estearilo).  $R^1$  también puede representar en particular una mezcla de tales grupos, tal como se puede obtener, por ejemplo, de las mezclas de ácidos grasos de grasas y aceites naturales.

$R^2$  y  $R^3$  pueden ser, por ejemplo, del mismo tipo que  $R^1$  o también pueden representar grupos alquilo  $C_{1-5}$ , como metilo o etilo, o pueden representar hidrógeno.

Por consiguiente, como ejemplos de (A-1) se pueden citar aminas grasas primarias, como amina grasa de coco, amina de sebo, amina de sebo hidrogenada, estearilamina, amina de aceite de nabo u oleilamina y sus derivados alquilo  $C_{1-5}$  secundarios y terciarios, o aminas grasas secundarias, como por ejemplo diestearilamina y sus derivados alquilo  $C_{1-5}$  terciarios, o también aminas grasas terciarias. Son preferentes las aminas grasas primarias.

(A-2) representa poliaminas del tipo  $R^1-[NH-CH_2-CH_2-CH_2]_n-NH_2$  con  $n = 1-5$  y/o sus sales, en las que  $R^1$  representa los mismos grupos que en (A-1). Preferentemente, los compuestos (A-2) se usan en una proporción del 0,5 al 2 % con respecto al peso del aglutinante, refiriéndose las indicaciones de porcentajes a la respectiva poliamina.

Como ejemplos de poliaminas se pueden citar, por ejemplo, laurilpropilendiamina, sebopropilendiamina, sebodipropilendiamina u oleiltripropilendiamina.

Según la invención también se puede usar como (A-1) o (A-2) una sal de la respectiva amina o una mezcla de amina y sal. La sal puede ser, por ejemplo, una sal de ácido mineral, como cloruro, bromuro o (hidrogeno-)sulfato, o también la sal de un ácido orgánico, por ejemplo una sal de ácido carboxílico (por ejemplo, acetato o una sal de ácido graso), un sulfonato (por ejemplo, tosilato o un sulfonato de alquilo) o un fosfonato (por ejemplo un fosfonato de alquilo). Son preferentes las sales de ácido carboxílico, y en particular las sales de ácido graso, como palmitato, estearato u oleato.

Convenientemente, las sales se pueden producir mediante la mezcla de la amina con el ácido, produciéndose en el caso de un exceso de amina una mezcla de amina y sal. A este respecto, son preferentes las mezclas de la amina y un ácido graso, como por ejemplo, ácido oleico, en una relación entre 1:3 y 3:1.

(A-3) representa sales de amonio cuaternario  $[NR^1R^2R^3R^4]^+X^{n-}$ , en las que la definición de  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es la misma que en (A-1) y  $R^4$  representa un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , como por ejemplo metilo o etilo.  $X^{n-}$  simboliza un anión con la valencia  $n$  (normalmente 1 o 2), como por ejemplo un resto de ácido mineral o resto de ácido orgánico, tal como se ha expuesto anteriormente para (A-1) y (A-2). Convenientemente, las sales de amonio cuaternario (A-3) se pueden obtener mediante la alquilación de las aminas (A-1), por ejemplo con un haluro de alquilo  $C_{1-6}$ . Las sales de amonio cuaternario se usan preferentemente en una proporción del 0,5 al 2 % con respecto al peso del aglutinante.

Ejemplos de (A-3) son haluros de alquiltrimetilamonio, tales como por ejemplo cloruro de lauriltrimetilamonio o cloruro de esteariltrimetilamonio o también haluros de dialquildimetilamonio, como cloruro de diseboalquildimetilamonio.

Compuestos a base de ácidos grasos (A-4) y (A-5)

(A-4) representa sales de ácidos grasos de iones metálicos polivalentes, por ejemplo sales de Ca, Al, Mg o de cinc del ácido esteárico, ácido oleico o ácido palmítico. Es preferente el oleato de cinc. A este respecto, las sales de ácidos grasos se usan preferentemente en una mayor proporción en peso del 3 - 8 % en peso con respecto al aglutinante.

(A-5) representa mezclas de ácidos grasos, que contienen al menos un ácido graso saturado y uno insaturado y/o sus sales. Como ejemplos se pueden citar mezclas de ácido oleico y ácido esteárico o de ácido oleico y estearato de cinc.

A este respecto, la proporción en peso del ácido graso insaturado con respecto al aglutinante es preferentemente del 1 - 3 % en peso, la del ácido graso saturado preferentemente del 2 - 5 % en peso.

15 Compuestos a base de silano o titanio (A-6), (A-7), (A-8) y (A-9)

(A-6) designa silanos del tipo  $(R^5O)_3Si-R^6$ , en los que  $R^5$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  y  $R^6$  un grupo hidrocarburo  $C_{4-30}$  o un grupo de fórmula  $-(CH_2)_n-Y$  con  $n = 0 - 3$ , en la que Y representa un grupo metacrilato o un grupo vinilo. Los silanos (A-6) se usan preferentemente en una proporción en peso de aproximadamente el 0,15 al 5 % en peso, respectivamente con respecto al peso del aglutinante.

Como ejemplos de los grupos alquilo  $C_{1-6}$  se pueden citar de nuevo metilo y etilo, usándose habitualmente metilo. Como ejemplos del grupo hidrocarburo  $C_{4-30}$  se pueden mencionar grupos alquilo o alqueno ramificados o de cadena lineal, siendo preferentes los grupos saturados y de cadena lineal, en particular con longitudes de cadena de 8 a 16 átomos de carbono.

Representantes típicos son, por consiguiente, n-alquiltrimetoxisilanos, tales como octiltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano o hexadeciltrimetoxisilano. También se pueden usar mezclas de silanos semejantes con longitudes de cadena diferentes, por ejemplo octiltrimetoxisilano y hexadeciltrimetoxisilano, pudiendo encontrarse la relación de mezcla, por ejemplo, entre 1:3 y 3:1.

Al contrario de los compuestos mencionados anteriormente, de los que asume que se unen de forma física o por interacción iónica al aglutinante, los silanos del tipo (A-6) pueden establecer enlaces químicos con los grupos hidroxilo de las superficies del silicato o del óxido de aluminio con disociación de los grupos alcoxi. Por ello son apropiados en particular para el revestimiento según la invención de cementos, como cemento Portland o cemento aluminoso. Si el silano contiene grupos polimerizables, como vinilo o metacrilato, entonces éstos están ampliamente presentes en forma polimérica después del revestimiento. Un silano semejante también se puede usar en forma oligomérica.

Además, también se pueden usar (A-7) silazanos del tipo  $R^7_3Si-NH-SiR^7_3$ , en los que  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ . Como ejemplos del grupo alquilo se pueden mencionar de nuevo metilo o etilo. De forma similar a los silanos (A-6), los silazanos (A-7) se pueden unir químicamente en las superficies del silicato, disociándose amoníaco en el caso de los silazanos. De este modo son apropiados en particular para el revestimiento de cementos. Los silazanos (A-7) se usan preferentemente en una proporción en peso de aproximadamente el 0,15 al 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso del aglutinante.

Para los polisiloxanos (A-8), que contienen al menos un enlace SiH, es válido lo correspondiente. Como ejemplos de (A-8) se pueden citar los polimetilhidrosiloxanos.

50 (A-9) designa compuestos de titanio (titanatos) del tipo



en los que los  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  y  $Y^4$  son iguales o diferentes y están seleccionados entre grupos hidrocarburos saturados o insaturados con 1 a 30 átomos de carbono, grupos ácido carboxílico saturados o insaturados, grupos alcoxi  $C_{1-30}$  y grupos fosfato de di-(alquilo  $C_{1-30}$ ). Ejemplos de compuestos apropiados son titanato de isopropiltriisosteárico, titanato de alcoxitriacrilato y titanato de isopropiltri(dioctilfosfato).

De forma similar a los compuestos de organosilicio, los titanatos también pueden establecer enlaces covalentes con las superficies del silicato o aluminato de sistemas de cemento y por ello son apropiados en particular para el revestimiento de cemento Portland o cemento aluminoso. A este respecto, los titanatos se pueden aplicar de forma apropiada sobre el sistema aglutinante solos o también en mezclas con aceites minerales alifáticos, mezclas de disolventes, así como las aminas grasas descritas y sus derivados en combinación.

65

Compuestos opcionales (B-1) a (B-5)

Según la invención, el agente de revestimiento también puede comprender uno o varios de otros compuestos (B-1) a (B-5). Éstos se pueden aplicar en mezcla con los compuestos de (A-1) a (A-9) y/o en otra etapa de forma individual o en mezclas entre sí, preferentemente después de que se haya aplicado al menos un compuesto de (A-1) a (A-9). Normalmente, la proporción de estos compuestos (B-1) a (B-5) es del 0,15 al 7 % en peso en referencia al aglutinante.

En el caso de (B-1) se trata de otros ácidos grasos aparte de las combinaciones ya consideradas en (A-4). Como ejemplos se pueden citar ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido oleico, siendo preferente el ácido oleico. De modo particularmente preferente se usan estos ácidos grasos en mezcla con las aminas (A-1) o (A-2), que se transforman de este modo parcialmente o completamente en sales de ácidos grasos, tal como se ha expuesto anteriormente. A este respecto son especialmente favorables las combinaciones, por ejemplo de aminas grasas primarias y ácido oleico, en la relación de 3:1 a 1:3.

Además, se pueden usar ésteres de ácidos grasos (B-2), en particular triglicéridos, como por ejemplo aceites vegetales como aceite de coco, aceite de linaza o aceite de palma, o ceras como por ejemplo cera de carnauba. Opcionalmente también se pueden añadir un aceite mineral (B-3), por ejemplo un aceite blanco técnico parafínico o nafténico, o un aceite de silicona (B-4).

(B-2), (B-3) y (B-4) representan componentes hidrófobos, que se aplican preferentemente en una etapa propia después de la aplicación de al menos un compuesto de (A-1) a (A-9). A este respecto, la proporción de estos componentes hidrófobos (B-2), (B-3) y/o (B-4) es normalmente, en total, de aproximadamente el 0,5 al 2 % en peso con respecto al peso del aglutinante.

Otros componentes opcionales son (B-5) alcoholes grasos, pudiéndose citar de forma representativa alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol palmítico, alcohol estearílico o alcohol oleílico. A este respecto, los compuestos (B-5) se usan preferentemente en una cantidad del 0,5 al 4 % en peso, con respecto al peso del aglutinante.

Procedimiento de revestimiento

El aglutinante hidráulico revestido según la invención se puede obtener mediante aplicación de un agente de revestimiento, que comprende uno o varios compuestos de (A-1) a (A-9), así como opcionalmente uno o varios compuestos de (B-1) a (B-5), sobre el aglutinante hidráulico. A este respecto, los compuestos se pueden aplicar de forma individual y/o en una mezcla de dos o más.

La aplicación de estos compuestos se puede realizar en una unidad mezcladora. Como unidad mezcladora se pueden usar, por ejemplo, mezcladoras de polvo en forma de artesa (por ejemplo, aquéllas de la empresa Drais con herramienta propulsora optimizada) o mezcladoras intensivas.

Para conseguir un revestimiento lo más homogéneo y completo posible para la estabilización de agua según la invención, el aglutinante está en forma de polvo y se encuentra en la unidad mezcladora.

El agente de revestimiento o los componentes individuales del mismo se pulverizan en el estado líquido a una temperatura entre la temperatura ambiente y 160 °C, dependiendo la elección de la temperatura de los compuestos usados. Al aplicar los componentes del agente de revestimiento en varias etapas, cada etapa se puede realizar correspondientemente también a una temperatura diferente. El tiempo necesario para una etapa es normalmente de 1 a 45 minutos.

Si se deben aplicar varios compuestos y/o sus mezclas uno detrás de otro, entonces el silano y/o titanato ((A-6), (A-7), (A-8) y/o (A-9)), si están presentes, se aplican preferentemente en primer lugar, lo que se realiza habitualmente a una temperatura elevada (en función del silano / titanato, normalmente 60 °C o más, por ejemplo 80 °C). Después se puede aplicar, por ejemplo, una amina o su sal, por ejemplo, en forma de una mezcla de amina y ácido graso a temperatura ambiente, o sin embargo una mezcla de ácidos grasos o una sal de ácido graso a una temperatura correspondientemente elevada, que puede ser de por ejemplo 80 °C según el intervalo de reblandecimiento.

Suspensión acuosa del aglutinante revestido

Tal como se ha expuesto anteriormente, el aglutinante hidráulico revestido según la invención es estable sin fraguar en una suspensión acuosa según la elección del agente de revestimiento normalmente para una duración de la estabilidad superior a una hora, durante varios días hasta varios años.

Tras esta duración de la estabilidad dependiente del aglutinante y agente de revestimiento se hidrata la suspensión, lo que se atribuye a la formación paulatina de puntos de imperfección en el revestimiento. La reacción hidráulica discurre entonces esencialmente tan rápido como en el aglutinante no revestido.

Forma de realización sin activador

5 Este comportamiento se puede aprovechar según la invención para producir suspensiones de aglutinante hidráulico con momento de comienzo de la hidratación definido. En esta forma de realización de la invención se prefiere, en la práctica, una duración de la estabilidad más corta.

10 La forma de realización sin activador se realiza preferentemente con cementos, en particular cementos aluminosos como Ternal RG, Secar o Fondue, que están revestidos con un agente de revestimiento que comprende uno o varios silanos / titanatos del tipo (A-6) a (A-9), en particular (A-6).

A este respecto, la proporción de los compuestos del tipo (A-6) a (A-9) es normalmente del 0,1 al 5 % con respecto al peso del aglutinante, provocando proporciones más elevadas una duración de la estabilidad más larga. La duración de la estabilidad se puede prolongar mediante un segundo aditivo, por ejemplo, de (B-3) a (B-5).

15 Los inventores han constatado en este contexto que en sistemas de este tipo se puede controlar la duración de la estabilidad también después de la adición de agua usando la concentración de sulfato en la suspensión acuosa. Para ello, el cemento revestido según la invención de la manera anterior se usa en conexión con un donante de sulfato.

20 Un ejemplo de ello es la combinación de cemento aluminoso revestido según la invención y cemento Portland, sirviendo el cemento Portland después de la adición de agua como donante de sulfato.

25 En el caso del cemento Portland revestido, el donante de sulfato puede ser la anhidrita (soluble muy lentamente), yeso (dihidrato, soluble lentamente), hemihidrato (soluble rápidamente) o arcanita ((K, Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, soluble muy rápidamente).

30 Un aumento de la concentración de sulfato provoca una prolongación de la duración de la estabilidad. Entonces en esta forma de realización se puede ajustar un amplio espectro para la duración de la estabilidad para un aglutinante dado revestido según la invención mediante el tipo del donante de sulfato presente en el cemento Portland o mediante la adición de sulfato a través de la concentración de sulfato.

35 A este respecto, se debe subrayar de nuevo que para los sistemas aglutinantes según la invención no se puede comprobar ninguna reacción hidráulica en el intervalo de tiempo ajustado. Pero después reaccionan con el agua con aproximadamente la misma sistemática que como reaccionan los aglutinantes no tratados. Por consiguiente, al contrario de los sistemas aglutinantes conocidos de fraguado retardado, no se ralentiza la propia reacción hidráulica, sino que en lugar de ello se logra una duración de la estabilidad desde el contacto con agua hasta que tiene lugar la reacción hidráulica.

40 La forma de realización sin activador de la invención es interesante en particular para intervalos de estabilidad relativamente cortos, pero ajustables de forma precisa.

Sistemas de dos componentes

45 Según la invención también se pueden producir sistemas con duraciones de la estabilidad muy largas, que son estables sin fraguar en suspensión acuosa no sólo hasta varias horas, sino también durante días hasta varios años.

50 En sistemas semejantes la duración de la estabilidad se puede finalizar por adición de otro componente, de un activador, e iniciar la reacción hidráulica. Bajo el efecto del activador, que se añade normalmente en una proporción del 2 al 15 % en peso con respecto al aglutinante hidráulico revestido, comienza a disolverse el revestimiento.

Después, según el tipo y concentración del activador, tiene lugar la reacción hidráulica casi inmediatamente o después de un cierto periodo de latencia. Este periodo de latencia hasta que sucede la reacción se atribuye a una velocidad diferente, dependiente del activador en la destrucción de la capa superficial hidrófuga.

55 Después del transcurso del periodo de latencia comienza la reacción hidráulica, que discurre luego esencialmente tan rápido como en el aglutinante no revestido. Que tenga lugar la reacción hidráulica se puede comprobar de forma calorimétrica mediante el desarrollo de calor. Además, la solidificación del aglutinante, que va acompañada de la reacción hidráulica, se puede medir con un aparato de Vicat de acuerdo con la norma DIN EN 196-3.

60 Los activadores según la invención se seleccionan entre hidróxido de calcio, óxido de calcio, sulfato de calcio con y sin agua de cristalización, cloruro de hierro, sulfato de hierro con diferentes contenidos de agua, hidróxido de litio, oxisulfato de titanio, óxido de cinc o cloruro de estaño.

65 La elección de activadores preferentes, así como su concentración, dependen del tipo del aglutinante y del revestimiento. En el caso del cemento Portland y/o cemento aluminoso son preferentes en particular cloruro de hierro, hidróxido de litio o también óxido o hidróxido de calcio. En el caso de anhidrita o hemihidrato son preferentes

SnCl<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> o también ZnO.

### Ejemplos

5 La invención se ilustra ahora mediante ejemplos con sistemas de dos componentes con activador. A este respecto, un parámetro relevante es en primer lugar la duración de la estabilidad, que se determina como el intervalo de tiempo desde la preparación de la suspensión acuosa hasta el comienzo de una reacción hidráulica en ausencia del activador.

10 Después de que se haya añadido el activador a la suspensión acuosa, son además relevantes los intervalos de tiempo desde la adición del activador hasta el comienzo de la solidificación (periodo de latencia), así como el tiempo desde la adición del activador hasta el final de la solidificación.

15 Estos intervalos de tiempo se determinan en los ejemplos mediante la observación del desarrollo de la solidificación con un aparato de Vicat según la norma DIN EN 196-3. A este respecto se mide la profundidad de penetración de una aguja en el aglutinante que se solidifica.

20 El comienzo de la solidificación es el lapso de tiempo que pasa desde la combinación del aglutinante con el agua o desde el instante de la adición del activador hasta el instante en el que se vuelve más corta la profundidad de penetración de la aguja. El comienzo de la solidificación se indica de forma redondeada en 5 min.

25 El final de la solidificación es el lapso de tiempo que pasa desde la combinación del aglutinante con el agua o desde el instante de la adición del activador hasta el instante en el que la aguja tan sólo penetra aproximadamente 0,5 mm en la masa que se endurece. El final de la solidificación se puede comprobar mediante la repetición de la prueba en otros dos puntos y se puede indicar de forma redondeada en 15 min.

#### Ejemplo 1 Cemento Portland (PZ)

30 En una mezcladora de la empresa Lödige tipo L10 se disponen 5 kg de cemento Portland CEM I 52,5 y se mezclan de forma intensiva con 200 g de estearato de cinc durante un tiempo de mezclado de 20 minutos a una temperatura superior a 80 °C. Después, en un segundo proceso de mezclado, se realiza la adición de 100 g de ácido oleico, después de otros 20 minutos de tiempo de mezclado se descarga la mezcla de polvo modificada de esta manera del mezclador.

35 Para el control de la calidad del revestimiento se prepara a continuación la mezcla enfriada hasta temperatura ambiente con 5 partes en peso de agua frente a 10 partes en peso de la mezcla de polvo (relación agua/cemento de 0,5), como pasta de cemento. La pasta así preparada presenta una duración de la estabilidad de 2-3 días.

40 Después de la preparación de la pasta se toma una parte de ella y se mezcla con el 10 % en peso de cloruro de hierro como activador, mezclándose la pasta y el activador íntimamente entre sí. La reacción de solidificación comienza después de aproximadamente 3 horas desde la adición del activador y finaliza después de aproximadamente 6 horas desde la adición del activador, tal y como se puede observar en el aparato de Vicat.

#### Ejemplo 2 - Cemento fundido de alúmina (TZ)

45 En la mezcladora precalentada por encima de 80 °C de la empresa Lödige tipo L10 se cargan 5 kg de cemento fundido de alúmina y se dosifican con un dispositivo de pulverización 150 g de hexadeciltrimetoxisilano y se distribuyen homogéneamente. Después de un tiempo de mezclado de 20 minutos se descarga la mezcla de polvo del sistema mezclador.

50 Para el control de la calidad del revestimiento se prepara a continuación la mezcla enfriada hasta temperatura ambiente con 5 partes en peso de agua frente a 10 partes en peso de la mezcla de polvo (relación agua/cemento de 0,5), como pasta de cemento. La pasta así preparada presenta una duración de la estabilidad por encima de 10 días.

55 Después de la preparación de la pasta se toma una parte de ella y se mezcla con el 10 % en peso de cloruro de hierro como activador, mezclándose la pasta y el activador íntimamente entre sí. En un aparato de Vicat se puede observar que la solidificación comienza después de aproximadamente 7 horas y la pasta de cemento es sólida después de, en total, aproximadamente 11 horas.

#### Ejemplo 3 - Hemihidrato

60 En una mezcladora de la empresa Lödige tipo L10 se cargan 3 kg de hemihidrato y se revisten con 150 g de oleato de cinc. La mezcla en polvo se mezcla de forma homogénea durante un espacio de tiempo de 20 minutos por encima de 80 °C y a continuación se descarga. Para el control de la calidad del revestimiento se prepara a continuación la mezcla enfriada hasta temperatura ambiente con 5 partes en peso de agua frente a 10 partes en

## ES 2 559 417 T3

peso de la mezcla en polvo (relación agua/cemento de 0,5). La pasta así preparada presenta una duración de la estabilidad de aproximadamente 3 semanas.

- 5 Después de la preparación de la pasta se toma una parte y se mezcla con el 5 % en peso de sulfato de hierro como activador. La reacción de solidificación se inicia después de aproximadamente 1 - 2 h y el final de la solidificación se puede observar después de aproximadamente 2 - 3 h en el aparato de Vicat.

## REIVINDICACIONES

1. Aglutinante hidráulico con un revestimiento uniforme y completo, obtenible mediante la aplicación de un agente de revestimiento que comprende uno o varios compuestos del grupo (A-1) a (A-9) sobre un aglutinante hidráulico que se selecciona entre cementos y aglutinantes de sulfato de calcio, disponiéndose el aglutinante hidráulico en la unidad mezcladora en forma de polvo y pulverizándose el agente de revestimiento en el estado líquido a una temperatura entre la temperatura ambiente y 160 °C, dependiendo la elección de la temperatura de los compuestos usados:
- 5 (A-1) aminas  $NR^1R^2R^3$ , en las que  $R^1$  es un grupo hidrocarburo  $C_{6-40}$  y  $R^2$  y  $R^3$  independientemente uno de otro son hidrógeno o un grupo hidrocarburo  $C_{1-40}$ , y/o sus sales;
- (A-2) poliaminas  $R^1-[NH-CH_2-CH_2-CH_2]_n-NH_2$  con  $n = 1-5$  y/o sus sales, en las que  $R^1$  se define como anteriormente;
- 15 (A-3) sales de amonio cuaternario  $[NR^1R^2R^3R^4]^+X^{n-}$ , en las que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se definen como anteriormente,  $R^4$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  y  $X^{n-}$  un anión;
- (A-4) sales de ácidos grasos de iones metálicos polivalentes;
- 20 (A-5) mezclas de ácidos grasos que contienen al menos un ácido graso saturado y uno insaturado y/o sus sales;
- (A-6) silanos del tipo  $(R^5O)_3Si-R^6$ , en los que  $R^5$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$  y  $R^6$  un grupo hidrocarburo  $C_{4-30}$  o un grupo de fórmula  $-(CH_2)_n-Y$  con  $n = 0-3$ , en la que  $Y$  representa un grupo metacrililo o un grupo vinilo, o bien, si  $R^6$  es  $-(CH_2)_n-Y$ , también oligómeros del silano;
- 25 (A-7) silazanos del tipo  $R^7_3Si-NH-SiR^7_3$ , en los que  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ ;
- (A-8) polisiloxanos que contienen al menos un enlace SiH;
- 30 (A-9) compuestos de titanio  $TiY^1Y^2Y^3Y^4$ , en los que  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  y  $Y^4$  son iguales o diferentes y están seleccionados entre grupos hidrocarburos saturados o insaturados con 1 a 30 átomos de carbono, grupos ácido carboxílico saturados o insaturados, grupos alcoxi  $C_1-C_{30}$  y grupos fosfato de di-(alquilo  $C_1-C_{30}$ ).
- 35 2. Aglutinante hidráulico revestido según la reivindicación 1, en el que el agente de revestimiento comprende adicionalmente uno o varios compuestos del grupo (B-1) a (B-5):
- (B-1) ácidos grasos;
- (B-2) ésteres de ácidos grasos;
- (B-3) aceite mineral;
- 40 (B-4) aceite de silicona;
- (B-5) alcoholes grasos.
3. Aglutinante hidráulico revestido según la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción en peso de los componentes del agente de revestimiento (A-1) a (A-9) es en total del 0,15 al 8,0 % con respecto al peso del aglutinante.
- 45 4. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que (A-1) representa una amina grasa primaria y/o su sal con un ácido mineral o ácido carboxílico.
5. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sal en (A-1) es una sal de ácido graso.
- 50 6. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que (A-4) es oleato de cinc.
- 55 7. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido graso insaturado en (A-5) es ácido oleico.
8. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en (A-6)  $R^5$  es un grupo metilo o etilo y  $R^6$  representa un grupo alquilo  $C_{8-16}$  lineal.
- 60 9. Aglutinante hidráulico revestido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el aglutinante es cemento Portland o cemento aluminoso y el agente de revestimiento comprende al menos un compuesto de (A-6), (A-7), (A-8) y (A-9).
- 65 10. Suspensión acuosa del aglutinante hidráulico revestido según una de las reivindicaciones 1 a 9.

- 5 11. Sistema de dos componentes constituido por el aglutinante hidráulico revestido según una de las reivindicaciones 1 a 9 o su suspensión acuosa como componente (I) y un activador como componente (II), en el que la reacción hidráulica se puede desencadenar por la combinación de los componentes (I) y (II), y en el que el activador está seleccionado entre hidróxido de calcio, óxido de calcio, sulfato de calcio con y sin agua de cristalización, cloruro de hierro, sulfato de hierro con diferentes contenidos de agua, hidróxido de litio, sulfato de titanio, óxido de cinc y cloruro de cinc.
- 10 12. Sistema de dos componentes según la reivindicación 11, en el que el aglutinante hidráulico en el componente (I) es cemento Portland y/o cemento aluminoso, y el activador (II) es  $\text{FeCl}_3$ .
- 15 13. Sistema de dos componentes según la reivindicación 11, en el que el aglutinante hidráulico en el componente (I) es un anhídrido y/o hemihidrato, y el activador (II) es al menos un compuesto entre  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  y/o  $\text{ZnO}$ .
14. Sistema de dos componentes según una de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el componente (II) está presente en del 2 al 15 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico revestido.