

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 644**

51 Int. Cl.:

A61L 15/60 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C08L 101/14 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 16/08 (2006.01)
C04B 38/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13722311 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2838574**

54 Título: **Mezcla y método para la resistencia al daño por congelación-descongelación y la resistencia al daño por descascarillado de composiciones cementosas**

30 Prioridad:

19.04.2012 US 201261635562 P
30.08.2012 US 201261695134 P
15.03.2013 US 201313835467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2016

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**ONG, FRANK;
SMITH, JAMES CURTIS;
FETE, RAYMOND y
PAPONETTI, RICK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 568 644 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

Mezcla y método para la resistencia al daño por congelación-descongelación y la resistencia al daño por descascarillado de composiciones cementosas.

5 Se proporcionan una mezcla con resistencia al daño por congelación-descongelación y resistencia al daño por descascarillado y un método de preparación de una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación y resistente al daño por descascarillado.

10 Los ciclos de congelación-descongelación pueden ser extremadamente dañinos para composiciones cementosas endurecidas saturadas de agua, tales como hormigón. La técnica mejor conocida para evitar o reducir el daño producido es la incorporación en la composición de poros o huecos microscópicamente finos. Los poros o huecos funcionan como cámaras de expansión internas y por tanto pueden proteger la composición frente al daño por congelación-descongelación aliviando los cambios en la presión hidráulica provocados por los ciclos de congelación-descongelación. Un método convencional usado para producir tales huecos en composiciones cementosas es mediante la introducción de agentes incorporadores de aire en las composiciones, que estabilizan burbujas de aire diminutas que quedan atrapadas en la composición durante el mezclado.

15 Desafortunadamente, este enfoque de producir huecos de aire en las composiciones cementosas presenta varios problemas de producción y colocación, algunos de los cuales son los siguientes:

20 **Contenido de aire:** Cambios en el contenido de aire de la composición cementosa pueden dar como resultado una composición con escasa resistencia al daño por congelación-descongelación si el contenido de aire desciende con el tiempo o reducir la resistencia a la compresión de la composición si el contenido de aire aumenta con el tiempo. Ejemplos son el bombeo de una composición cementosa (disminución del contenido de aire por compresión), adición en el sitio de trabajo de un superplastificante (a menudo eleva el contenido de aire o desestabiliza el sistema de huecos de aire), y la interacción de mezclas específicas con el tensioactivo incorporador de aire (que podría aumentar o disminuir el contenido de aire).

25 **Estabilización de los huecos de aire:** La incapacidad para estabilizar las burbujas de aire puede estar provocada por la presencia de materiales que adsorben el tensioactivo estabilizante, es decir, ceniza volante que tiene carbono de alta área de superficie o insuficiente agua como para que el tensioactivo funcione apropiadamente, es decir, hormigón de bajo asentamiento.

30 **Características de los huecos de aire:** La formación de burbujas que son demasiado grandes como para proporcionar resistencia al daño por congelación y descongelación puede ser el resultado de áridos de mala calidad o escasamente graduados, el uso de otras mezclas que desestabilizan las burbujas, etc. Tales huecos son a menudo inestables y tienden a flotar hasta la superficie del hormigón fresco.

Sobreacabado: La eliminación de aire por sobreacabado elimina el aire de la superficie del hormigón, normalmente dando como resultado peligro de descascarillado de la zona evacuada de pasta de cemento adyacente a la superficie sometida a sobreacabado.

35 La generación y estabilización de aire en el tiempo de mezclado y garantizar que permanece en la cantidad y el tamaño de los huecos de aire apropiados hasta que la composición cementosa se endurece siguen siendo los mayores retos en el día a día para los productores de composiciones cementosas en América del Norte. El contenido de aire y las características del sistema de huecos de aire incorporados en la composición cementosa no pueden controlarse por medios cuantitativos directos, sino sólo indirectamente a través de la cantidad y/o el tipo de agente incorporador de aire añadido a la composición. Factores tales como la composición y la conformación de partícula de los áridos, el tipo y la cantidad de cemento en la mezcla, la consistencia de la composición cementosa, el tipo de mezcladora usada, el tiempo de mezclado y la temperatura influyen todos en el rendimiento del agente incorporador de aire. La distribución de tamaño de huecos en hormigón con aire incorporado habitual puede mostrar un intervalo de variación muy amplio, de entre 10 y 3.000 micrómetros (µm) o más. En tales composiciones cementosas, además de los huecos pequeños que son esenciales para la resistencia al daño por congelación-descongelación cíclico, la presencia de huecos más grandes, que contribuyen poco a la durabilidad de la composición cementosa y podrían reducir la resistencia de la composición, tiene que aceptarse como una característica inevitable.

50 Se ha mostrado que los agentes incorporadores de aire proporcionan resistencia al daño por congelación-descongelación, así como resistencia al daño por descascarillado, que se produce cuando la superficie de la composición cementosa endurecida se desprende por cualquiera de varios motivos, algunos de los cuales se comentaron anteriormente. Sin embargo, debido a que los agentes incorporadores de aire convencionales tienen los problemas comentados anteriormente, la industria de composiciones cementosas está buscando mezclas nuevas y mejores para proporcionar las propiedades que proporcionan actualmente agentes incorporadores de aire

convencionales.

Un desarrollo reciente es usar microesferas poliméricas para crear huecos de tamaño controlado dentro de composiciones cementosas. Sin embargo, el desarrollo está todavía en curso para mejorar la función de microesferas poliméricas dentro de composiciones cementosas, y para reducir el coste de incluir microesferas poliméricas en composiciones cementosas.

El documento WO2006/133855 A2 da a conocer una mezcla de modificación de la viscosidad que comprende una disolución polimérica de alto peso molecular, que también contiene microesferas poliméricas llenas de líquido y un aditivo que genera gas. También se describe un método de suministro de una mezcla de este tipo a composiciones cementosas para el fin de mejorar la resistencia a la congelación y descongelación. No hay ninguna pista de polímeros superabsorbentes.

El documento US 4 057 526 A describe una composición húmeda acuosa que contiene el 8% en peso de esferas poliméricas sintéticas huecas llenas de gas para mejorar la resistencia a las heladas de productos cementosos. De nuevo no se mencionan polímeros superabsorbentes (SAP).

Moennig *et al.*: "Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete", Otto - Graf-Journal: Annual Journal on research and testing of materials, Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, FMPA - Otto-Graf-Institut, Stuttgart, vol. 16, 1 de enero de 2005 (01-01-2005), páginas 193 - 202, XP008164211, ISSN: 0938-409X dan a conocer mezclas saturadas de agua de polímeros superabsorbentes, que mejoran la resistencia a la congelación-descongelación del hormigón.

El documento US2005/274285 A1 da a conocer composiciones de hormigón, cuya resistencia a la congelación-descongelación se mejoró mediante la adición de un aditivo que genera gas, microesferas llenas de líquido, un incorporador de aire y opcionalmente un polímero soluble en agua a una mezcla cementosa. No se mencionan polímeros superabsorbentes. Los aditivos no se premezclaron para dar una mezcla, sino que se añadieron individualmente durante el procedimiento de mezclado.

Se ha encontrado que, aunque las microesferas poliméricas pueden proporcionar resistencia al daño por congelación-descongelación de manera similar a o mejor que agentes incorporadores de aire convencionales, las microesferas poliméricas no pueden proporcionar el grado de resistencia al daño por descascarillado proporcionado por agentes incorporadores de aire convencionales. La resistencia al daño por congelación-descongelación de composiciones cementosas se somete a prueba mediante la norma ASTM C-666, y la resistencia al daño por descascarillado durante ciclos de congelación-descongelación se somete a prueba mediante la norma ASTM C-672, ambas de las cuales se incorporan en el presente documento como referencia.

Además, con el fin de proporcionar huecos de aire de tamaño apropiado, puede ser necesario que las microesferas poliméricas se expandan antes de su incorporación en composiciones cementosas. Tras la expansión, las microesferas poliméricas expandidas pueden tener hasta aproximadamente 75 veces del volumen de las microesferas no expandidas. Proporcionar mezclas de composiciones cementosas que incluyen microesferas poliméricas expandidas puede ser caro, debido a alto coste de envío asociado con el envío de una mezcla que incluye microesferas expandidas de alto volumen, particularmente si se proporcionan en una suspensión acuosa que puede incluir un volumen de agua.

Los que se necesita es una mezcla de composición cementosa que comprenda microesferas poliméricas, y opcionalmente componentes adicionales, que proporcione una resistencia al daño por congelación-descongelación y/o daño por descascarillado adecuada, y un método para proporcionar las microesferas poliméricas en la composición cementosa a un precio razonable.

Se dan a conocer realizaciones del contenido con referencia a los dibujos adjuntos y son para fines ilustrativos sólo. El contenido no está limitado en su aplicación a los detalles de construcción o la disposición de los componentes ilustrados en los dibujos. Se usan números de referencia similares para indicar componentes similares, a menos que se indique otra cosa.

Se proporciona una mezcla con resistencia al daño por congelación-descongelación y/o resistencia al daño por descascarillado para una composición cementosa, que comprende una suspensión acuosa que comprende un polímero superabsorbente insoluble en agua y microesferas poliméricas expandibles, en donde las microesferas expandibles tienen un diámetro promedio de 100 µm o menos. También se proporciona un método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación y/o resistente al daño por descascarillado, que comprende formar una mezcla de un cemento hidráulico y una mezcla que comprende una suspensión acuosa de un polímero superabsorbente insoluble en agua y microesferas poliméricas expandidas.

Las microesferas poliméricas expandidas proporcionan espacios vacíos en composiciones cementosas antes de la

fraguado final, y tales espacios vacíos actúan para aumentar la durabilidad frente a la congelación-descongelación del material cementoso. Las microesferas poliméricas expandidas introducen huecos en las composiciones cementosas para producir una estructura de huecos completamente formada en composiciones cementosas que resiste la degradación del hormigón producida por congelación cíclica saturada de agua y no depende de la estabilización de las burbujas de aire durante el mezclado de composiciones cementosas. La potenciación de la durabilidad frente a la congelación-descongelación producida con las microesferas poliméricas expandidas se basa en un mecanismo físico para aliviar las tensiones producidas cuando el agua se congela en un material cementoso. En la práctica convencional, se generan huecos separados y de tamaño apropiado en el material endurecido usando mezclas químicas para estabilizar los huecos de aire incorporados en una composición cementosa durante el mezclado. En composiciones cementosas convencionales, estas mezclas químicas como una clase se denominan agentes incorporadores de aire. La presente mezcla utiliza microesferas poliméricas expandidas para formar una estructura de huecos en composiciones cementosas y no requiere la producción y/o estabilización de aire incorporado durante el procedimiento de mezclado.

El uso de microesferas poliméricas expandidas elimina sustancialmente algunos de los problemas prácticos encontrados en la técnica actual. También hace posible usar algunos materiales, es decir, ceniza volante de alto contenido en carbono, de baja calidad, que pueden desecharse en vertederos ya que se considera que no tienen utilidad en composiciones cementosas con aire incorporado sin tratamiento adicional. Esto da como resultado ahorros de cemento, y por tanto ahorros económicos. Puesto que los huecos "creados" mediante este enfoque son mucho más pequeños que los obtenidos mediante agentes incorporadores de aire convencionales, el volumen de microesferas poliméricas expandidas que se requiere para lograr la durabilidad deseada es también mucho menor que en composiciones cementosas con aire incorporado convencionales. Por tanto, puede lograrse una resistencia a la compresión superior con las presentes mezclas y métodos al mismo nivel de protección contra el daño por congelación y descongelación. En consecuencia, puede haber ahorro en el componente más caro usado para lograr resistencia, es decir, cemento.

Las microesferas poliméricas expandibles pueden estar compuestas por un polímero que es al menos uno de polietileno, polipropileno, poli(metacrilato de metilo), poli-o-cloroestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo, poliestireno y copolímeros de los mismos, tales como copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, poliacrilonitrilo-copolimetacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilideno)-poliacrilonitrilo, o cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, y similares. Puesto que las microesferas están compuestas por polímeros, la pared puede ser flexible, de manera que se mueve en respuesta a la presión. El material a partir del cual se hacen las microesferas, por tanto, puede ser flexible y, en determinadas realizaciones, resistente al entorno alcalino de las composiciones cementosas. Sin limitación, están disponibles microesferas poliméricas expandibles adecuadas de Eka Chemicals Inc., una empresa de Akzo Nobel (Duluth, GA), con el nombre comercial EXPANCEL®.

Las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 μm o menos. En determinadas realizaciones de aproximadamente 50 μm o menos, en determinadas realizaciones de aproximadamente 24 μm o menos, en determinadas realizaciones de aproximadamente 16 μm o menos, en determinadas realizaciones de aproximadamente 15 μm o menos, en determinadas realizaciones de aproximadamente 10 μm o menos, y en otras realizaciones de aproximadamente 9 μm o menos. En determinadas realizaciones, el diámetro promedio de las microesferas poliméricas no expandidas puede ser de desde aproximadamente 10 μm hasta aproximadamente 16 μm , en determinadas realizaciones desde aproximadamente 6 μm hasta aproximadamente 9 μm , en determinadas realizaciones desde aproximadamente 3 μm hasta aproximadamente 6 μm , en determinadas realizaciones desde aproximadamente 9 μm hasta aproximadamente 15 μm , y en otras realizaciones desde aproximadamente 10 μm hasta aproximadamente 24 μm . Las microesferas poliméricas pueden tener un núcleo hueco y una pared compresible. La parte interior de las microesferas poliméricas comprende una cavidad o cavidades huecas que pueden contener gas (llenas de gas) o líquido (llenas de líquido). En determinadas realizaciones, las microesferas poliméricas expandibles, expandidas pueden tener un diámetro promedio de aproximadamente 200 a aproximadamente 900 μm , en determinadas realizaciones, de aproximadamente 40 a aproximadamente 216 μm , en determinadas realizaciones de aproximadamente 36 a aproximadamente 135 μm , en determinadas realizaciones de aproximadamente 24 a aproximadamente 81 μm y en determinadas realizaciones de aproximadamente 12 a aproximadamente 54 μm .

Se ha encontrado que cuanto menor es el diámetro de las microesferas poliméricas expandibles, menor es la cantidad de las microesferas que se requiere para lograr la resistencia al daño por congelación-descongelación deseada en composiciones cementosas. Esto es beneficioso desde una perspectiva de rendimiento, porque se produce una menor disminución en la resistencia a la compresión mediante la adición de las microesferas, así como desde una perspectiva económica, puesto que se requiere una menor cantidad de esferas. De manera similar, el grosor de la pared de las microesferas poliméricas puede optimizarse para minimizar el coste de material, pero para garantizar que el grosor de la pared es adecuado para resistir el daño y/o la fractura durante los procedimientos de mezclado, colocación, consolidación y acabado de la composición cementosa.

La resistencia al daño por descascarillado es un resultado de la densidad de la composición cementosa en la

superficie de la composición. Mayor densidad de la superficie de una composición cementosa endurecida da como resultado un aumento de la resistencia al daño por descascarillado. En algunas aplicaciones cementosas, mezclas de modificación de la viscosidad solubles en agua ("VMA") se consideran neutras para la resistencia al daño por descascarillado, o incluso que mejoran la resistencia al daño por descascarillado.

5 Se ha encontrado sorprendentemente que VMA solubles en agua pueden conducir a un aumento del daño por descascarillado en composiciones cementosas sin aire incorporado. Sin querer limitarse a la teoría, se cree que las moléculas de VMA solubles en agua tienen alta afinidad con moléculas de agua, lo que permite que el agua actúe como agua "libre". El agua "libre" puede migrar a la superficie de la composición cementosa durante la colocación y el endurecimiento (conocido como "sangrado"), reduciendo la densidad de la superficie de la composición cementosa, lo que puede dar como resultado daño por descascarillado. Por tanto, a medida que aumenta el sangrado, el daño por descascarillado puede aumentar.

10 Sin embargo, se ha encontrado que los polímeros superabsorbentes ("SAP") insolubles en agua disminuyen el sangrado. Sin querer limitarse a la teoría, se cree que los SAP insolubles en agua capturan el agua "libre" en la composición cementosa, y de ese modo reducen el sangrado. Esto da como resultado un aumento de la resistencia al daño por descascarillado.

15 Los siguientes ejemplos ilustran cómo VMA solubles en agua y SAP insolubles en agua afectan al sangrado en composiciones cementosas, y no debe interpretarse que limitan el presente contenido de ninguna manera.

20 Los ejemplos 1-5 se diseñaron para someter a prueba el efecto de un agente de modificación de la viscosidad de éter de celulosa soluble en agua sobre el sangrado en una composición cementosa. El ejemplo 1 no tenía éter de celulosa soluble en agua, y los ejemplos 2-5 tenían las cantidades de éter de celulosa soluble en agua mostradas en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo n.º	1	2	3	4	5
Éter de celulosa soluble en agua (% en peso de c*)	0,0000	0,0013	0,0026	0,0039	0,0117
% de sangrado	3,67	4,05	4,08	3,88	3,97

*% en peso de c es el porcentaje de éter de celulosa soluble en agua basado en la cantidad total de cemento presente en la composición cementosa.

La tabla 1 muestra que el éter de celulosa soluble en agua puede aumentar el porcentaje de sangrado en determinadas composiciones cementosas.

25 Los ejemplos 6-10 se diseñaron para someter a prueba el efecto de un agente de modificación de la viscosidad de biopolímero soluble en agua sobre el sangrado en una composición cementosa. El ejemplo 6 no tenía biopolímero soluble en agua, y los ejemplos 7-10 tenían las cantidades de biopolímero soluble en agua mostradas en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo n.º	6	7	8	9	10
Biopolímero soluble en agua (% en peso de c*)	0,0000	0,0013	0,0026	0,0039	0,0117
% de sangrado	4,41	4,55	4,74	4,64	4,70

*% en peso de c es el porcentaje de biopolímero soluble en agua basado en la cantidad total de cemento presente en la composición cementosa.

30 La tabla 2 muestra que el biopolímero soluble en agua puede aumentar el porcentaje de sangrado en determinadas composiciones cementosas.

Los ejemplos 11-18 se diseñaron para someter a prueba el efecto de un agente de modificación de la viscosidad de polímero soluble en agua sobre el sangrado en una composición cementosa. Los ejemplos 11 y 12 no tenían biopolímero soluble en agua, pero tenían el 5,1% y el 1,1% de aire incorporado, respectivamente. Los ejemplos 13-18 tenían las cantidades de polímero soluble en agua mostradas en la tabla 3.

35 Tabla 3

Ejemplo n.º	11	12	13	14	15	16	17	18
Polímero soluble en agua (% en peso de c*)	0,0000	0,0000	0,0130	0,0261	0,0522	0,0782	0,1043	0,1304
% de sangrado	4,38	5,82	5,64	5,81	6,89	7,15	7,52	8,32

Ejemplo n.º	11	12	13	14	15	16	17	18
*% en peso de c es el porcentaje de biopolímero soluble en agua basado en la cantidad total de cemento presente en la composición cementosa.								

La tabla 3 muestra que el polímero soluble en agua puede aumentar el porcentaje de sangrado en determinadas composiciones cementosas.

5 Los ejemplos 19-26 se diseñaron para someter a prueba el efecto de un polímero superabsorbente insoluble en agua sobre el sangrado en una composición cementosa. Los ejemplos 19 y 20 no tenían biopolímero soluble en agua, pero tenían el 6,6% y el 1,8% de aire incorporado, respectivamente. Los ejemplos 21-26 tenían las cantidades de polímero superabsorbente insoluble en agua mostradas en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo n.º	19	20	21	22	23	24	25	26
SAP insoluble en agua (% en peso de c*)	0,0000	0,0000	0,0575	0,0575	0,1150	0,1150	0,2301	0,2301
% de sangrado	2,46	3,74	3,17	3,31	2,83	2,92	2,10	1,93
*% en peso de c es el porcentaje de polímero superabsorbente insoluble en agua basado en la cantidad total de cemento presente en la composición cementosa.								

La tabla 4 muestra que el polímero superabsorbente insoluble en agua puede disminuir en general el porcentaje de sangrado en determinadas composiciones cementosas.

10 Se ha encontrado que los polímeros superabsorbente insolubles en agua también estabilizan suspensiones acuosas que comprenden partículas poliméricas expandibles. Por tanto, los polímeros superabsorbente insolubles en agua pueden usarse para la resistencia al daño por descascarillado y/o estabilización de la mezcla según el presente contenido.

15 Los SAP incluyen polielectrolitos reticulados que se hinchan tras el contacto con agua o disoluciones acuosas, dando como resultado la formación de un hidrogel. En un procedimiento, pueden producirse SAP por medio de un reactor de cinta sin fin o una amasadora. El procedimiento comienza con una disolución acuosa de monómeros que se polimeriza mediante el reactor de cinta sin fin o la amasadora. En el caso del reactor de cinta sin fin, la disolución se vierte al comienzo de la cinta, y la polimerización se completa adiabáticamente, formando un gel similar a caucho duro. Al final de la cinta, una prensa extrusora corta el gel en pequeños trozos, que entonces se secan y se trituran hasta el tamaño de partícula deseado. En el caso de la amasadora, la polimerización y el corte del gel se completan en una única etapa.

20 En otro procedimiento, se producen SAP por medio de polimerización en suspensión inversa. En este procedimiento, la disolución acuosa de monómeros se suspende en un disolvente inorgánico, tal como hexano o ciclohexano. La suspensión se polimeriza, y el agua puede eliminarse por medio de destilación azeotrópica. El producto se separa por filtración y se seca, dejando el producto de SAP.

25 Las moléculas y/o partículas de SAP comprenden iones que se fuerzan a juntarse estrechamente mediante la red de polímero, dando como resultado un aumento de la presión osmótica. Cuando la molécula/partícula de SAP entra en contacto con agua, los iones se diluyen en el agua, aliviando de ese modo la presión osmótica.

30 Los polímeros superabsorbentes adecuados incluyen polielectrolitos reticulados, tales como poli(ácido acrílico) reticulado, poli(acrilamida) reticulada, o copolímeros de acrilamida/ácido acrílico reticulados covalentemente. En determinadas realizaciones, las mezclas y/o los métodos descritos en el presente documento pueden incluir uno o más de uno de los polímeros superabsorbentes anteriores.

35 En determinadas realizaciones, el tamaño de las partículas de polímero superabsorbente que pueden incluirse en las mezclas y/o métodos descritos en el presente documento es de desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 1.000 µm, en realizaciones adicionales desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 500 µm, y en realizaciones todavía adicionales, desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 300 µm.

40 En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, no expandidas que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua. En otras realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua. En realizaciones adicionales, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a

incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 80 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua.

5 En determinadas realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua. En otras realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua. En realizaciones adicionales, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua.

15 En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, no expandidas que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua. En otras realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua. En realizaciones adicionales, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 80 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua.

20 En determinadas realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 30 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua. En otras realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 20 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua. En realizaciones adicionales, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla puede ser de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de componentes de la mezcla distintos de agua.

30 La razón de la cantidad de partículas poliméricas expandibles, no expandidas con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua presente en la mezcla puede ser de desde aproximadamente 100:1 hasta aproximadamente 6:1 en peso, en determinadas realizaciones desde aproximadamente 50:1 hasta aproximadamente 10:1 en peso, en realizaciones adicionales desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 20:1 en peso.

35 La razón de la cantidad de partículas poliméricas expandibles, no expandidas con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua presente en la mezcla puede ser de desde aproximadamente 100:1 hasta aproximadamente 3:1 en volumen, en determinadas realizaciones desde aproximadamente 50:1 hasta aproximadamente 6:1 en volumen, en realizaciones adicionales desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 10:1 en volumen.

40 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 aglutinante hidráulico adecuado. Puede incluirse un árido en la composición cementosa. El árido puede ser sílice, cuarzo, arena, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, piedra caliza, calcita, feldespato, arenas aluviales, cualquier otro árido duradero, y mezclas de los mismos.

45 En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas y/o los métodos descritos en el presente documento, puede ser de desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,06 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa. En otras realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio la mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 0,04 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa. En realizaciones adicionales, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de la mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,008 hasta aproximadamente el 0,03 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa.

55 En determinadas realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas y/o los métodos descritos en el presente documento, puede ser de desde aproximadamente el 0,00002 hasta aproximadamente el 0,02 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa. En otras realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de la

mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,00005 hasta aproximadamente el 0,013 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa. En realizaciones adicionales, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de la mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,00008 hasta aproximadamente el 0,01 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición cementosa.

En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas y/o los métodos descritos en el presente documento, puede ser de desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 4 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas o los métodos objeto, puede ser de desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 4 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas o los métodos objeto, puede ser de desde aproximadamente el 0,4 hasta aproximadamente el 4 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas o los métodos objeto, puede ser de desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 3 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, expandidas que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas o los métodos objeto, puede ser de desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 3 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

En determinadas realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de las mezclas y/o los métodos descritos en el presente documento, puede ser de desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,1 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En otras realizaciones, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de la mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,005 hasta aproximadamente el 0,1 por ciento, o desde aproximadamente el 0,02 hasta aproximadamente el 0,1 en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa. En realizaciones adicionales, la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la composición cementosa, suministrada por medio de la mezcla, puede ser de desde aproximadamente el 0,008 hasta aproximadamente el 0,08 por ciento en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

También se proporciona un método de expansión de microesferas poliméricas expandibles, que comprende poner en contacto una suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas con vapor de manera próxima a y/o durante la fabricación de una composición cementosa, en el que la suspensión acuosa comprende además opcionalmente una mezcla para la composición cementosa. En determinadas realizaciones, el método puede comprender poner en contacto una suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas con vapor *in situ* durante la fabricación de una composición cementosa.

El procedimiento de "poner en contacto una suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas con vapor de manera próxima a y/o durante la fabricación de una composición cementosa", puede incluir al menos uno de: (i) poner en contacto la suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas con vapor inmediatamente antes de introducir, tal como inyectando, la suspensión acuosa en una corriente de agua de alimentación que se alimenta a una composición cementosa durante la fabricación de la composición cementosa; o (ii) poner en contacto la suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas con vapor para expandir las microesferas poliméricas expandibles y extinguir las microesferas poliméricas expandidas en agua en una instalación de fabricación de composiciones cementosas, y reservar la suspensión acuosa que contiene microesferas expandidas, extinguidas para su introducción en una composición cementosa fabricada en la instalación. Tal como se usa en el presente documento, "en una instalación de fabricación de composiciones cementosas" significa que la expansión de las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas se produce en la misma instalación o en una instalación próxima o adyacente a donde se fabrica la composición cementosa.

En determinadas realizaciones, la suspensión acuosa que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas se alimenta a través de un primer conducto, mientras que al mismo tiempo se alimenta vapor a través de un segundo conducto. Los conductos primero y segundo se encuentran inmediatamente antes de la alimentación a un tercer conducto, que contiene agua de alimentación que fluye a una mezcla de composición cementosa. El encuentro de los conductos primero y segundo da como resultado un rápido calentamiento de las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas, provocando que las microesferas se expandan. Las microesferas expandidas se extinguen entonces mediante el agua de alimentación que fluye a través del tercer conducto, que permite que las microesferas expandidas retengan su tamaño tras su introducción en la mezcla de composición

5 cementosa. En determinadas realizaciones, el tercer conducto puede fluir a un recipiente de depósito (no mostrado) y reservarse para su introducción posterior en una composición cementosa. En una realización alternativa, el tercer conducto puede eliminarse, y las microesferas expandidas pueden introducirse directamente en un recipiente de depósito en el sitio (no mostrado) y reservarse para su introducción posterior en una composición cementosa tras ponerse en contacto con el vapor en el segundo conducto. En determinadas realizaciones, las microesferas expandidas pueden tener un volumen que es hasta aproximadamente 75 veces mayor que su volumen original, no expandido.

10 En determinadas realizaciones, el encuentro de los conductos primero y segundo puede comprender un cuarto conducto. El cuarto conducto puede incluir un generador de contrapresión, tal como una válvula de control de flujo o un dispositivo de restricción de flujo, tal como una boquilla de orificio. El generador de contrapresión puede restringir y/o controlar el flujo de la mezcla de la suspensión acuosa y el vapor con el fin de garantizar que la mezcla logra la presión y temperatura apropiadas requeridas para expandir adecuadamente las microesferas expandibles en la suspensión acuosa. En determinadas realizaciones, el generador de contrapresión también puede evitar al menos parcialmente el flujo de retorno del agua de alimentación desde el tercer conducto.

15 En determinadas realizaciones, la presente mezcla puede prepararse usando un aparato que comprende: (a) un generador de vapor u otra fuente de vapor; (b) un conducto de vapor en comunicación de fluido con el generador de vapor u otra fuente de vapor; (c) un conducto de material fluido en comunicación de fluido con una fuente de un material fluido, en el que el material fluido comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas y opcionalmente polímero superabsorbente insoluble en agua; (d) una zona de tratamiento en comunicación de fluido con el generador de vapor u otra fuente de vapor por medio del conducto de vapor, y con el conducto de material fluido, de manera que el material fluido se pone en contacto con vapor dentro de la zona de tratamiento; y (e) un generador de contrapresión en comunicación de fluido con la zona de tratamiento, que puede aumentar la presión en la zona de tratamiento, lo que da como resultado la expansión de las microesferas poliméricas expandibles cuando el material fluido sale de la zona de tratamiento.

25 El material fluido que comprende las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas también puede incluir componentes tales como dispersantes, tensioactivos, agentes antiaglomerantes y/o agentes de formación de película, así como opcionalmente el polímero superabsorbente insoluble en agua.

30 En una realización, un material fluido que incluye agua, las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas, y opcionalmente el polímero superabsorbente insoluble en agua que va a incluirse en la mezcla para composiciones cementosas se pone en contacto con vapor dentro de la zona de tratamiento, de manera que las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas se someten a un aumento de temperatura y presión, lo que da como resultado la expansión previa de las microesferas poliméricas expandibles. Tras salir de la zona de tratamiento, opcionalmente por medio del generador de contrapresión, las microesferas poliméricas expandibles experimentan una caída de presión igual a la diferencia entre la presión en la zona de tratamiento y la presión en el entorno fuera de la zona de tratamiento. Esta disminución súbita en la presión da como resultado una rápida expansión de las microesferas poliméricas expandibles.

35 El generador de contrapresión puede restringir y/o controlar el flujo del material fluido y vapor a través de la zona de tratamiento, para garantizar que la temperatura y presión dentro de la zona de tratamiento son suficientes como para proporcionar una caída de presión suficiente como para permitir que las microesferas poliméricas expandibles se expandan hasta un grado deseado tras la salida del generador de contrapresión. El generador de contrapresión puede comprender, por ejemplo, una válvula de control de flujo o un dispositivo de restricción de flujo, tal como una boquilla de orificio. Alternativa o adicionalmente, el generador de contrapresión puede comprender: (i) una longitud de conducto suficiente como para impedir el flujo a través de la zona de tratamiento, de manera que la presión dentro de la zona de tratamiento se mantiene o aumenta; y/o (ii) un conducto que tiene un tamaño interior que es más pequeño que el tamaño interior de cualquiera o ambos del conducto de material fluido o el conducto de vapor, de manera que la presión dentro de la zona de tratamiento se mantiene o aumenta; y/o (iii) un conducto que tiene un patrón de pared interior irregular, tal como un conducto estriado, de manera que la presión dentro de la zona de tratamiento se mantiene o aumenta.

40 En determinadas realizaciones, la temperatura dentro de la zona de tratamiento puede ser de desde aproximadamente 105°C (221°F) hasta aproximadamente 145°C (293°F), en determinadas realizaciones desde aproximadamente 135°C (275°F) hasta aproximadamente 145°C (293°F). En determinadas realizaciones, la presión dentro de la zona de tratamiento puede ser de desde aproximadamente 120 kPa (17,4 psi) hasta aproximadamente 420 kPa (60,9 psi), en determinadas realizaciones desde aproximadamente 315 kPa (45,7 psi) hasta aproximadamente 420 kPa (60,9 psi).

55 El material fluido que comprende las microesferas poliméricas expandibles, expandidas puede añadirse a o mezclarse con agua de procedimiento u otras mezclas líquidas, y luego incorporarse en la composición cementosa. Por tanto, el material fluido tratado puede contener tanto las microesferas poliméricas expandibles, expandidas como el polímero superabsorbente insoluble en agua, o puede contener las microesferas poliméricas expandibles,

5 expandidas y mezclarse con una mezcla líquida, tal como una dispersión que contiene el polímero superabsorbente insoluble en agua. Alternativamente, el material fluido que comprende las microesferas poliméricas expandibles, expandidas y el polímero superabsorbente insoluble en agua puede incorporarse directamente en una composición cementosa (antes o durante el mezclado de la composición cementosa) sin añadir en primer lugar el material fluido tratado a agua de procedimiento u otras mezclas líquidas.

10 Los presentes métodos pueden realizarse en el sitio en las instalaciones de fabricación de la composición cementosa, tales como plantas de hormigón preamasado. Tales instalaciones pueden incluir zonas de almacenamiento para cemento, agua, y otro componentes que van a añadirse a las composiciones cementosas que están produciéndose, tales como mezclas de composiciones cementosas y/o árido. En las instalaciones, los diversos
15 componentes de composiciones cementosas, tales como cemento, agua, árido y/o mezclas se mezclan entre sí para formar una composición cementosa. El mezclado puede realizarse en un camión de mezclado, tal como un camión de mezclado de hormigón. Una vez que se mezclan los componentes, la composición cementosa puede transportarse a un sitio de trabajo, en donde se coloca la composición y se deja endurecer. La composición cementosa puede utilizarse también para fabricar artículos cementosos, tales como bloque de hormigón o pavimento de hormigón, en el sitio en las instalaciones de fabricación de la composición cementosa o en otra instalación.

20 En determinadas realizaciones, las presentes mezclas y métodos permiten que una suspensión acuosa de microesferas poliméricas expandibles y/o una mezcla que comprende microesferas poliméricas expandibles, no expandidas se envíen a instalaciones de fabricación de composiciones cementosas con un coste mínimo. Una vez que la suspensión acuosa y/o mezcla que contiene las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas llega a una instalación de este tipo, las microesferas poliméricas expandibles pueden expandirse en el sitio. En comparación con el envío de suspensiones y/o mezclas que contienen microesferas poliméricas expandibles expandidas, que pueden tener un volumen hasta 75 veces mayor que las microesferas no expandidas, el envío de suspensiones y/o mezclas que contienen microesferas expandibles no expandidas reduce drásticamente los costes de envío, lo que podría igualar o superar el coste real de la mezcla. Además, también pueden reducirse otros costes
25 logísticos, tales como almacenamiento.

30 En determinadas realizaciones, una composición cementosa que comprende el 1,5% en volumen, basándose en el volumen total de la composición cementosa, de microesferas poliméricas expandibles expandidas puede tener una resistencia a la compresión a los 28 días un 30% mayor en comparación con una composición cementosa que comprende un agente incorporador de aire convencional, pudiendo cumplir aún también la norma ASTM C 666, que se incorpora en el presente documento como referencia.

35 Una composición de mezcla descrita en el presente documento puede contener otras mezclas o componentes y no debe limitarse necesariamente a las formulaciones establecidas. Una composición cementosa proporcionada mediante el/los método(s) descrito(s) en el presente documento puede contener otras mezclas o componentes y no debe limitarse necesariamente a las formulaciones establecidas. Estas mezclas y/o componentes que pueden añadirse incluyen, pero no se limitan a: dispersantes, aceleradores/potenciadores del fraguado y la resistencia, retardantes del fraguado, reductores de agua, inhibidores de la corrosión, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, agentes de modificación de la reología, repelentes de agua, fibras no degradantes, mezclas impermeabilizantes, reductores de la permeabilidad, mezclas fungicidas, mezclas germicidas, mezclas insecticidas, reductor de la reactividad de álcalis, mezclas aglomerantes, mezclas de reducción de la contracción, y cualquier otra
40 mezcla o aditivo adecuado para su uso en composiciones cementosas. No es necesario que las mezclas y composiciones cementosas descritas en el presente documento contengan ninguno de los componentes anteriores, sino que pueden contener cualquiera de varios de los componentes anteriores.

45 Pueden incluirse áridos en la composición cementosa para proporcionar morteros que incluyen árido fino, y hormigones que incluyen áridos finos y gruesos. Los áridos finos son materiales que pasan casi totalmente a través de un tamiz número 4 (normas ASTM C 125 y ASTM C 33), tal como arena de sílice. Los áridos gruesos son materiales que se retienen predominantemente sobre un tamiz número 4 (normas ASTM C 125 y ASTM C 33), tal como sílice, cuarzo, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, piedra caliza, calcita, feldespato, arenas aluviales, arenas o cualquier otro árido duradero, y mezclas de los mismos.

50 Una puzolana es un material silíceo o aluminosilíceo que presenta poco o ningún valor cementoso pero que, en presencia de agua y en forma finamente dividida, reaccionará químicamente con el hidróxido de calcio producido durante la hidratación de cemento Portland para formar materiales con propiedades cementosas. Tierra de diatomeas, esquistos opalinos, arcillas, pizarras, ceniza volante, escoria, humo de sílice, tobas volcánicas y piedras pómez son algunas de las puzolanas conocidas. Determinadas escorias de alto horno granuladas trituradas y cenizas volantes con alto contenido en calcio presentan propiedades tanto puzolánicas como cementosas. Puzolana
55 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, esquistos opalinos y algunas pizarras. Los materiales nominalmente inertes pueden incluir también cuarzo sin procesar finamente dividido, dolomías, piedras calizas, mármol, granito y otros. La ceniza volante se define en la norma ASTM C618.

Si se usa, el humo de sílice puede estar no compactado o puede compactarse parcialmente o añadirse como una suspensión. El humo de sílice reacciona adicionalmente con los subproductos de hidratación del aglutinante de cemento, lo que proporciona una resistencia aumentada de los artículos terminados y disminuye la permeabilidad de los artículos terminados. El humo de sílice, u otras puzolanas tales como ceniza volante o arcilla calcinada tal como metacaolín, pueden añadirse a la mezcla de colada en húmedo cementosa en una cantidad de desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 70% basándose en el peso del material cementoso.

Si se usa un dispersante puede ser cualquier dispersante adecuado tal como lignosulfonatos, sulfonatos de beta-naftaleno, condensados de melamina-formaldehído sulfonados, poliaspartatos, policarboxilatos con y sin unidades de poliéter, resinas de condensado de sulfonato de naftaleno-formaldehído o dispersantes oligoméricos. Pueden usarse dispersantes de policarboxilato, mediante lo cual quiere decirse un dispersante que tiene una estructura principal de carbono 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, un grupo éter, o un grupo amida o imida. El término dispersante también pretende incluir aquellos productos químicos que funcionan también como plastificante, reductor de agua de alta actividad, fluidificante, agente antifloculante o superplastificante para composiciones cementosas.

El término dispersante oligomérico se refiere a oligómeros que son un producto de reacción de: componente A, opcionalmente componente B y componente C; en el que cada componente A es independientemente un resto no polimérico, funcional que se absorbe sobre una partícula cementosa; en el que el componente B es un resto opcional, donde si está presente, cada componente B es independientemente un resto no polimérico que se dispone 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, soluble en agua lineal o ramificado que no se absorbe sustancialmente a 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.

Los aceleradores/potenciadores del fraguado y la resistencia 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; y/o una sal de haluro de un metal alcalino o metal alcalinotérreo (preferiblemente bromuro).

Las sales de ácido nítrico tienen la fórmula general $M(\text{NO}_3)_a$ en donde M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en donde a es 1 para sales de metales alcalinos, 2 para sales de metales alcalinotérreos y 3 para sales de aluminio. Se prefieren sales de ácido nítrico de Na, K, Mg, Ca y Al.

Las sales de nitrito tienen la fórmula general $M(\text{NO}_2)_a$ en donde M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en donde a es 1 para sales de metales alcalinos, 2 para sales de metales alcalinotérreos y 3 para sales de aluminio. Se prefieren 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 donde M es un metal alcalino, o un metal alcalinotérreo o aluminio, y en donde 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, rodanatos o sales de rodanuro. Se prefieren sales de ácido tiocianico de Na, K, Mg, Ca y Al.

Alcanolamina es un término genérico para un grupo de compuestos en los que se une nitrógeno trivalente 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 donde R es independientemente H o 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, monoetanoalamina, dietanolamina, trietanolamina y triisopropanolamina.

Las sales de tiosulfato tienen la fórmula general $M_f(\text{S}_2\text{O}_3)_g$ en donde 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 sales de tiosulfato de Na, K, Mg, Ca y Al.

Las sales de ácido carboxílico tienen la fórmula general RCOOM en donde R es H o alquilo C1 a aproximadamente C10, y M es metal alcalino o un metal alcalinotérreo o aluminio. Se prefieren sales de ácido carboxílico de Na, K, Mg, Ca y Al. Un ejemplo de sal de ácido carboxílico es formiato de calcio.

Una polihidroxilalquilamina puede tener la fórmula general:

El agente reductor de la contracción que puede usarse comprende pero no se limita a $RO(AO)_{1-10}H$, en el que R es un radical alquilo C_{1-5} o cicloalquilo C_{5-6} y A es un radical alquileno C_{2-3} , sulfato de metal alcalino, sulfatos de metales alcalinotérreos, óxidos alcalinotérreos, preferiblemente sulfato de sodio y óxido de calcio.

Las enumeraciones anteriores de mezclas y aditivos adicionales son ilustrativas y no exhaustivas o limitantes.

- 5 En una primera realización, se proporciona una mezcla con resistencia al daño por congelación-descongelación y resistencia al daño por descascarillado para una composición cementosa que comprende una suspensión acuosa que comprende un polímero superabsorbente insoluble en agua y microesferas poliméricas expandibles, en donde las microesferas expandibles tienen un diámetro promedio de 100 μm o menos.
- 10 La mezcla de la primera realización puede incluir además que la razón de la cantidad de microesferas poliméricas expandibles con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua sea de desde aproximadamente 100:1 hasta aproximadamente 3:1 en peso.
- La mezcla de las realizaciones o bien primera o bien posteriores puede incluir además que la razón de la cantidad de microesferas poliméricas expandibles con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua sea de desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 6:1 en peso.
- 15 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que las microesferas poliméricas expandibles comprendan un polímero que es al menos uno de polietileno, polipropileno, poli(metacrilato de metilo), poli-o-cloroestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo, poliestireno, o copolímeros o mezclas de los mismos.
- 20 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que las microesferas poliméricas expandibles comprendan al menos un copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, poliacrilonitrilo-copolimetacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilideno)-poliacrilonitrilo o cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, o mezclas de los mismos.
- La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que las microesferas poliméricas expandibles tengan un diámetro promedio de menos de o igual a aproximadamente 24 μm .
- 25 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que las microesferas poliméricas expandibles tengan un diámetro promedio de menos de o igual a aproximadamente 16 μm .
- La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que las microesferas poliméricas expandibles tengan un diámetro promedio de menos de o igual a aproximadamente 9 μm .
- 30 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que el polímero superabsorbente insoluble en agua comprenda al menos un polielectrolito reticulado. El al menos un polielectrolito reticulado puede ser al menos uno de poli(ácido acrílico) reticulado, poliacrilamida reticulada o copolímeros de acrilamida/ácido acrílico reticulados covalentemente.
- 35 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que el polímero superabsorbente insoluble en agua comprenda partículas de polímero superabsorbente insoluble en agua, y en el que el tamaño promedio de las partículas de polímero superabsorbente insoluble en agua sea de desde aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 1.000 μm .
- La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que el tamaño promedio de las partículas de polímero superabsorbente insoluble en agua sea de desde aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 300 μm .
- 40 La mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores puede incluir además que la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, no expandidas incluida en la mezcla sea de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en peso, y que la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua incluida en la mezcla sea de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua.
- 45 En una segunda realización, se proporciona un método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación y/o resistente al daño por descascarillado que comprende formar una mezcla de un cemento hidráulico y una mezcla que comprende una suspensión acuosa de un polímero superabsorbente insoluble en agua y microesferas poliméricas expandidas. La mezcla puede comprender la mezcla de cualquiera de las realizaciones primera o posteriores comentadas anteriormente.

ES 2 568 644 T3

El método de la segunda realización puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 4 por ciento en volumen de microesferas poliméricas expandibles, expandidas, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

5 El método de las realizaciones o bien segunda o bien posteriores puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 3 por ciento en volumen de microesferas poliméricas expandibles, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

10 El método de cualquiera de las realizaciones segunda o posteriores puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,1 por ciento en volumen de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

El método de cualquiera de las realizaciones segunda o posteriores puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,008 hasta aproximadamente el 0,08 por ciento en volumen de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el volumen total de la composición cementosa.

15 El método de cualquiera de las realizaciones segunda o posteriores puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,06 por ciento en peso de microesferas poliméricas expandibles, expandidas, basándose en el peso total de la composición cementosa.

20 El método de cualquiera de las realizaciones segunda o posteriores puede incluir además que la composición cementosa resultante comprenda desde aproximadamente el 0,00002 hasta aproximadamente el 0,02 por ciento en peso de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el peso total de la composición cementosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla con resistencia al daño por congelación-descongelación y resistencia al daño por descascarillado para una composición cementosa que comprende una suspensión acuosa que comprende un polímero superabsorbente insoluble en agua y microesferas poliméricas expandibles, en la que las microesferas expandibles tienen un diámetro promedio de 100 μm o menos.
2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que la razón de la cantidad de microesferas poliméricas expandibles con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua es de desde aproximadamente 100:1 hasta aproximadamente 3:1 en peso.
- 10 3. Mezcla según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en la que la razón de la cantidad de microesferas poliméricas expandibles con respecto a la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua es de desde aproximadamente 30:1 hasta aproximadamente 6:1 en peso.
- 15 4. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las microesferas poliméricas expandibles comprenden al menos uno de: (i) un polímero que es al menos uno de polietileno, polipropileno, poli(metacrilato de metilo), poli-o-cloroestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), polimetacrilonitrilo, poliestireno, o copolímeros o mezclas de los mismos; o (ii) copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, poli(acrilonitrilo-copolimetacrilonitrilo), poli(cloruro de vinilideno)-poli(acrilonitrilo) o cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, o mezclas de los mismos.
- 20 5. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las microesferas poliméricas expandibles, no expandidas tienen un diámetro promedio de menos de o igual a aproximadamente 100 μm , opcionalmente menos de o igual a aproximadamente 24 μm , además opcionalmente menos de o igual a aproximadamente 16 μm , además opcionalmente menos de o igual a aproximadamente 9 μm .
- 25 6. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero superabsorbente insoluble en agua comprende al menos un polielectrolito reticulado, opcionalmente en la que el al menos un polielectrolito reticulado es al menos uno de poli(ácido acrílico) reticulado, poli(acrilamida) reticulada o copolímeros de acrilamida/ácido acrílico reticulados covalentemente.
- 30 7. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polímero superabsorbente insoluble en agua comprende partículas de polímero superabsorbente insoluble en agua, y en la que el tamaño promedio de las partículas de polímero superabsorbente insoluble en agua es de desde aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 1.000 μm , opcionalmente desde aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 300 μm .
- 35 8. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad de microesferas poliméricas expandibles, no expandidas incluida en la mezcla es de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 99,9 por ciento en peso, y la cantidad de polímero superabsorbente insoluble en agua incluida en la mezcla es de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso, basándose en el peso total de componentes de la mezcla distintos de agua.
- 40 9. Método para preparar una composición cementosa resistente al daño por congelación-descongelación y/o resistente al daño por descascarillado que comprende formar una mezcla de un cemento hidráulico y la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 10. El método según la reivindicación 9, en el que la composición cementosa resultante comprende desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 4 por ciento en volumen de microesferas poliméricas expandibles, expandidas, basándose en el volumen total de la composición cementosa, opcionalmente desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 3 por ciento en volumen de microesferas poliméricas expandibles, basándose en el volumen total de la composición cementosa.
- 50 11. Método según o bien la reivindicación 9 o bien la reivindicación 10, en el que la composición cementosa resultante comprende desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,1 por ciento en volumen de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el volumen total de la composición cementosa, opcionalmente desde aproximadamente el 0,008 hasta aproximadamente el 0,08 por ciento en volumen de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el volumen total de la composición cementosa.
12. Método según la reivindicación 9, en el que la composición cementosa resultante comprende desde aproximadamente el 0,002 hasta aproximadamente el 0,06 por ciento en peso de microesferas poliméricas expandibles, expandidas, basándose en el peso total de la composición cementosa.

13. Método según o bien la reivindicación 9 o bien la reivindicación 12, en el que la composición cementosa resultante comprende desde aproximadamente el 0,00002 hasta aproximadamente el 0,02 por ciento en peso de polímero superabsorbente insoluble en agua, basándose en el peso total de la composición cementosa.