

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 218**

51 Int. Cl.:

C08L 1/26	(2006.01)	C08K 3/34	(2006.01)
C08L 25/10	(2006.01)		
C08L 31/04	(2006.01)		
C04B 28/02	(2006.01)		
C04B 40/00	(2006.01)		
C04B 14/10	(2006.01)		
C04B 24/26	(2006.01)		
C04B 24/14	(2006.01)		
C04B 24/38	(2006.01)		
C08L 89/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2012 PCT/US2012/067756**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13085900**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12809896 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2788423**

54 Título: **Un método para proporcionar composiciones de cemento modificadas y mortero seco para su uso en dicho método**

30 Prioridad:

09.12.2011 US 201161568909 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**SCHARLEMANN, SONJA y
NEUBAUER, JOERG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 709 218 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

Un método para proporcionar composiciones de cemento modificadas y mortero seco para su uso en dicho método

La presente invención se refiere a un método para proporcionar composiciones de cemento modificadas que tienen elevada resistencia al deslizamiento y/o un tiempo de fraguado reducido en comparación con las composiciones de cemento que comprenden polvo de polímero redispersable (RDP por sus siglas en inglés) en una cantidad desde 1,0 hasta 10 por ciento en peso y éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso, cada uno basado en el peso seco total de dicha composición. También se proporcionan morteros secos que comprenden cemento, RDP, éter de celulosa soluble en agua y un aditivo seleccionado de gelatina, bentonita y sus combinaciones para uso en dichos métodos.

Antecedentes

Las composiciones de cemento generalmente se preparan en el momento de uso combinando morteros de cemento, es decir, mezclas secas que comprenden no menos de 10 por ciento en peso de cemento, basado en el peso seco total del mortero, con una cantidad de agua suficiente para permitir la aplicación de la composición de cemento resultante a una superficie antes de que fragüe y endurezca tras secarse. Dichas composiciones de cemento se pueden usar como composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas para baldosas, que mantienen juntas fuertemente dos superficies una vez se ha completado el proceso de fraguado.

Las composiciones de cemento convencionales frecuentemente comprenden una combinación de cemento y uno o más aditivos, tales como arena, cal, dispersantes, espesantes y plastificantes, que proporcionan una composición de cemento mejorada con características físicas mejoradas. En particular, se conoce bien el uso de los materiales agregados finos tales como arena de sílice. Además, se pueden utilizar agentes humectantes o aditivos de retención de agua para conferir un efecto beneficioso a las características físicas de la composición de cemento y/o el producto endurecido resultante, que son altamente dependientes tanto del proceso de hidratación inicial como de la posterior retirada de agua a medida que fragua la composición y se endurece tras secarse. Por ejemplo, la incorporación de agentes humectantes o aditivos de retención de agua puede conducir a aumentar el tiempo abierto, la velocidad de fraguado y el tiempo de secado.

Se conoce bien el uso de derivados de polisacárido, en particular, compuestos de éter de celulosa soluble en agua, como aditivos de retención de agua en las composiciones de cemento. Por ejemplo, el documento de patente US-A-4402752 describe una composición de mortero de fraguado en seco adaptada para ser mezclada con agua que contiene, en el estado seco, arena, cemento Portland y éter de celulosa mejorado por la inclusión de poliácridamida aniónica y arcilla de bentonita. No existe descripción en esa patente del uso de un polvo de polímero redispersable en las composiciones.

Además del éter de celulosa, se conocen las composiciones de cemento por contener otros aditivos. Por ejemplo, el documento de patente US-A-2005/0241539 describe una composición de mezcla para su uso en preparar composiciones de cemento para baldosas, en donde el cemento para baldosas seco resultante comprende desde 0,1 hasta 2,0 por ciento en peso de alquilhidroxialquilcelulosa y/o hidroxialquilcelulosa preparadas a partir de linteres de algodón crudos y 0,0001 a 15 por ciento en peso de al menos un aditivo. Entre una larga lista de aditivos específicos genéricamente descritos en esa patente se incluyen polvos de polímero redispersables, gelatina y bentonita. Sin embargo, esta patente no proporciona ninguna descripción de una única composición que comprenda un éter de celulosa, un polvo de polímero redispersable y un aditivo seleccionado de gelatina, bentonita y sus combinaciones.

El documento de patente US 2010/190888 describe mezclas de materiales de construcción secos templados con polímero, que comprenden un polvo de polímero redispersable y agentes de retención de agua basados en polisacáridos.

Los polvos de polímero redispersables (RDP) fabricados a partir de los polímeros en emulsión, tales como copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de estireno/butadieno y copolímeros de acetato de vinilo/éster vinílico de ácido versático, se usan ampliamente en diversas aplicaciones de construcción, tales como adhesivo para baldosas que contienen cemento (CBTA por sus siglas en inglés) para mejorar las propiedades mecánicas tales como la resistencia adhesiva a la tracción de la composición cementosa.

Mientras que los morteros secos de cemento convencionales pueden normalmente contener una variedad de aditivos para mejorar las características físicas de la composición de cemento resultante, ya sea en el estado húmedo o endurecido seco, sigue existiendo un deseo de obtener una reducción en el tiempo de fraguado dentro de las composiciones de cemento que contienen RDP y éter de celulosa sin causar efectos perjudiciales significativos sobre el rendimiento o las propiedades de dichas composiciones. Además, sigue existiendo un deseo de obtener un aumento en la resistencia al deslizamiento dentro de las composiciones de cemento que contienen RDP y éter de celulosa sin causar efectos perjudiciales significativos sobre el rendimiento o las propiedades de dichas composiciones. En particular, sería ventajoso obtener tanto una reducción en el tiempo de fraguado como un aumento en la resistencia al deslizamiento sin causar efectos perjudiciales significativos en el rendimiento de dichas composiciones.

Declaración de la invención

La presente invención en sus diversos aspectos es como se explica en las reivindicaciones adjuntas. Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para proporcionar una composición de cemento modificada que tiene una elevada resistencia al deslizamiento y/o un tiempo de fraguado reducido en comparación con una composición de cemento que comprende desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable y éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada X, en donde la cantidad especificada es desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso, comprendiendo dicho método: a) formar un mortero seco que comprende: i) cemento; ii) desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable; iii) éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y; y iv) uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones en una cantidad total Y, en donde Y es desde 0,02X hasta 0,30X; y b) combinar dicho mortero seco con agua para formar una composición de cemento modificada, en donde todos los pesos se basan en el peso seco de dicha composición de cemento, y en donde dicho polvo de polímero redispersable comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas.

Según un segundo aspecto, la presente invención proporciona un mortero seco que comprende cemento, desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable, éter de celulosa soluble en agua y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones, para su uso en el primer aspecto de la presente invención, en donde dicha mezcla comprende 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de dicho mortero seco, de una mezcla que consiste en éter de celulosa soluble en agua y gelatina, y en donde la relación de peso entre éter de celulosa y gelatina y/o bentonita es desde 49:1 hasta 7:3, y en donde dicho polvo de polímero redispersable comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas.

Las composiciones de cemento preparadas según la presente invención demuestran tiempo de fraguado relativamente reducido o elevada resistencia al deslizamiento sin efectos perjudiciales significativos en el rendimiento o las propiedades de la composición. En particular, las composiciones de cemento preparadas según la presente invención no demuestran ninguna reducción significativa en ninguno de i) tiempo abierto, es decir, retención de agua dependiente del tiempo dentro del cemento, o ii) resistencia adhesiva a la tracción después del almacenamiento del mortero. A este respecto, se cree que cualquier reducción significativa en la resistencia adhesiva a la tracción podría inducir una reducción en la estabilidad durante el almacenamiento. Preferiblemente, las composiciones preparadas según la presente invención demuestran tanto una reducción relativa en el tiempo de fraguado como una elevada resistencia al deslizamiento sin efectos perjudiciales significativos en el rendimiento o las propiedades de la composición.

Descripción detallada de la invención

En toda la memoria descriptiva, cualquier referencia a porcentaje o porcentaje en peso, etc., se expresan en términos de peso seco de la composición de cemento, a menos que se especifique de otro modo.

Se ha descubierto sorprendentemente que la resistencia al deslizamiento es elevada y/o el tiempo de fraguado es reducido en las composiciones de cemento que comprenden polvo de polímero redispersable cuando 2 a 30 por ciento en peso de una cantidad de éter de celulosa soluble en agua se añade normalmente a la composición para proporcionar propiedades deseables tales como alta retención de agua, se sustituye con uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones sin causar un efecto perjudicial significativo sobre dichas propiedades deseables, a condición de que la cantidad total de éter de celulosa soluble en agua, gelatina y bentonita incluida dentro de dicha composición sea desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dichos componentes de la composición. Preferiblemente, la cantidad total de éter de celulosa soluble en agua, gelatina y bentonita incluida dentro de dicha composición es desde 0,1 hasta 0,5 por ciento en peso, incluso más preferiblemente desde 0,15 hasta 0,4 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dichos componentes de la composición. Se cree que dichas cantidades preferidas de éter de celulosa y aditivo permiten una ligera disminución en la cantidad de agua sin una pérdida significativa en el rendimiento de la aptitud para ser trabajado.

En la presente invención, una mezcla de éter de celulosa soluble en agua y uno más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones está presente en una relación de peso desde 7:3 hasta 49:1. En realizaciones particularmente preferidas, el aditivo es gelatina. Preferiblemente, el éter de celulosa y el (los) aditivo(s) están presentes en una relación de peso superior o igual a 4:1, más preferiblemente superior o igual a 9:1. Al mismo tiempo, el éter de celulosa y el (los) aditivo(s) están preferiblemente presentes en una relación de peso inferior o igual a 97:3, más preferiblemente inferior o igual a 19:1.

En la primera realización de la presente invención, se forma un mortero seco que comprende cemento, desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable, éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y, y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones en una cantidad total Y, siendo todas las cantidades porcentajes en peso basados en el peso seco total de dicho mortero seco, en donde Y es desde 0,02X hasta 0,30X, y en donde dicho polvo de polímero redispersable comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas.

Preferiblemente, Y es superior o igual a 0,03X, más preferiblemente superior o igual a 0,05X. Al mismo tiempo, Y es preferiblemente inferior o igual a 0,2X, más preferiblemente inferior o igual a 0,1X. Por consiguiente, la cantidad total de éter de celulosa soluble en agua y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones en el mortero seco está en el intervalo 0,1 a 1,0, preferiblemente 0,1 a 0,5, y más preferiblemente 0,15 a 0,4, por ciento en peso basado en el peso seco total de la composición de cemento, y la relación de peso entre éter de celulosa y gelatina, bentonita y/o sus mezclas oscilará desde 49:1 hasta 7:3, preferiblemente 97:3 hasta 4:1, y más preferiblemente 19:1 hasta 9:1.

Se cree que cualquier cemento convencional es adecuado para su uso en la presente invención. En realizaciones preferidas, el cemento se selecciona del grupo que consiste en cemento Portland, cemento Portland-escoria, cemento Portland-humo de sílice, cemento Portland-puzolana, cemento Portland-esquistos calcinados, cemento de alto horno, cemento puzolánico, cemento compuesto, cemento de aluminato cálcico y sus combinaciones. Más preferiblemente, el cemento es cemento Portland. En realizaciones preferidas, las composiciones comprenden cemento en una cantidad no inferior a 10 por ciento en peso, más preferiblemente no inferior a 20 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente no inferior a 30 por ciento en peso. Al mismo tiempo, se prefiere que las composiciones comprendan no más de 60 por ciento en peso, más preferiblemente no más de 50 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente no más de 40 por ciento en peso de cemento. En el primer y segundo aspectos de la presente invención, las composiciones comprenden desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable (RDP) que comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas. En realizaciones preferidas, el RDP comprende un copolímero de acetato de vinilo-etileno. En realizaciones alternativas igualmente preferidas, el RDP comprende un copolímero de estireno-butadieno. En realizaciones preferidas, las composiciones comprenden al menos 1,5 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 2 por ciento en peso de RDP. Al mismo tiempo, las composiciones comprenden no más de 8 por ciento en peso, más preferiblemente no más de 5 por ciento en peso de RDP.

Se cree que cualquier éter de celulosa que sea soluble en agua a 20 °C es adecuado para su uso en la presente invención. En tales compuestos, los grupos hidroxilo presentes en la celulosa se pueden sustituir parcial o completamente con grupos -OR, en donde R se selecciona de un grupo alquilo (C₁-C₆), un grupo hidroxialquilalquilo (C₁-C₆) y sus mezclas. La presencia de una sustitución de alquilo en el éter de celulosa se describe convencionalmente por DS, es decir, el número medio de grupos OH sustituidos por unidad de anhidroglucosa. Por ejemplo, una sustitución de metilo se especifica como DS (metilo) o DS (M). Similarmente, la presencia de una sustitución de hidroxialquilo se describe convencionalmente por MS, es decir, el número medio de moles del reactivo de esterificación que se unen en un modo de tipo éter por mol de unidades de anhidroglucosa. Por ejemplo, la esterificación con el óxido de etileno se establece como MS (hidroxietilo) o MS (HE) y la esterificación con óxido de propileno como MS (hidroxipropilo) o MS (HP). La determinación de DS y MS se efectúa por el método de Zeisel que se describe, por ejemplo, en P.W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18 (1946) 500-504, y R.U. Lemieux, C.B. Purves, *Can. J. Res. Sect. B* 25 (1947) 485-489.

Los éteres de celulosa adecuados para su uso en la presente invención se pueden preparar por métodos convencionales conocidos en la técnica. Normalmente, el proceso de producción comprende la etapa de activar la celulosa, por ejemplo mediante tratamiento con hidróxido de metal alcalino, antes de hacer reaccionar la celulosa activada con agente(s) eterificante(s) y lavar el éter de celulosa resultante en agua u otros líquidos de lavado tales como isopropanol, acetona, metiletilcetona o salmuera para retirar los subproductos. Tras la etapa de lavado, el éter de celulosa, que puede estar en forma de gránulos, grumos y/o pasta, se separa del líquido de lavado por cualquier método convencional, por ejemplo centrifugación, y normalmente tiene un contenido de humedad de desde 30 hasta 60 por ciento basado en el peso total del éter de celulosa húmedo. El éter de celulosa húmedo se somete entonces a secado y trituración, que se pueden llevar a cabo simultáneamente en una única etapa de proceso convencionalmente denominada secado-trituración.

El éter de celulosa soluble en agua es preferiblemente una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa o una alquilcelulosa, o una mezcla de dichos éteres de celulosa. Ejemplos de compuestos de éter de celulosa adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, metilcelulosa (MC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), hidroxietilcelulosa (HEC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), etilhidroxietilcelulosas hidrófobamente modificadas (HMEHEC), hidroxietilcelulosas hidrófobamente modificadas (HMHEC), sulfoetilmetilhidroxietilcelulosas (SEMHEC), sulfoetilmetilhidroxipropilcelulosas (SEMHPC) y sulfoetilhidroxietilcelulosas (SEHEC). Todos estos compuestos se conocen bien.

Preferiblemente, el éter de celulosa soluble en agua es una alquilhidroxialquilcelulosa, es decir, un compuesto en donde grupos hidroxilo en la celulosa se sustituyen parcial o completamente con grupos -OR, en donde R representa un grupo alquilo (C₁-C₆), un grupo hidroxialquilo (C₁-C₆) y sus mezclas debido a que sustituyentes que tienen cadenas de alquilo de más de 6 carbonos de longitud tienden a conferir suficiente hidrofobia al éter de celulosa para convertir el compuesto en insoluble o solo ligeramente soluble en agua. Preferiblemente, el grupo alquilo (C₁-C₆) es un grupo alquilo (C₁-C₂). Preferiblemente, el grupo hidroxialquilo (C₁-C₆) es un grupo hidroxialquilo (C₂-C₃). Más preferiblemente, el éter de celulosa se selecciona de metilhidroxietilcelulosa (MHEC), una etilhidroxietilcelulosa (EHEC), una metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), una metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), una metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC) y sus mezclas. Lo más preferiblemente, el éter de celulosa se selecciona de MHEC y MHPC.

Aunque no se considera que el grado de viscosidad del éter de celulosa usado en la presente invención sea un factor crítico en proporcionar una reducción en la aglomeración, se cree que, en ausencia de gelatina, existe una elevada tendencia a formar estructuras aglomeradas a medida que aumenta el grado de viscosidad. El grado de viscosidad del éter de celulosa, medido como una disolución acuosa a 2 % a 20 °C usando un viscosímetro de tubo Ubbelohde, es preferiblemente superior o igual a 1.000 mPa·s, más preferiblemente superior o igual a 2.000 mPa·s. Al mismo tiempo, el grado de viscosidad es preferiblemente inferior o igual a 500.000 mPa·s, más preferiblemente inferior o igual a 300.000 mPa·s.

El mortero seco modificado, y las composiciones de cemento de la presente invención, comprenden cemento, polvo de polímero redispersable, éter de celulosa soluble en agua y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones. Este mortero y las composiciones de cemento contienen todos los componentes en una cantidad no inferior a 10 por ciento en peso, preferiblemente al menos 20 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 40 por ciento en peso e incluso más preferiblemente al menos 60 por ciento en peso, basado en el peso seco total de sus componentes. Además del cemento, el éter de celulosa y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones, las composiciones de mortero seco, yeso y carga de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos convencionales seleccionados de espesantes orgánicos o inorgánicos y/o agentes secundarios de retención de agua, agentes anti-combado, agentes de arrastre de aire, agentes humectantes, antiespumantes, superplastificantes, dispersantes, agentes complejantes del calcio, retardadores, aceleradores, repelentes del agua, biopolímeros y fibras, todos los cuales se conocen bien en la técnica y están disponibles de fuentes comerciales.

En realizaciones preferidas de la presente invención, la composición de cemento modificada comprende no menos de 10 por ciento en peso de uno o más materiales de conglomerado. Preferiblemente, los materiales de conglomerado tienen un tamaño de partículas superior a 1,0 mm. Preferiblemente, los materiales de conglomerado se seleccionan de arena de sílice, dolomita, caliza, perlita, poliestireno expandido, esferas de vidrio huecas, desechos de goma molidos y ceniza volante. Más preferiblemente, los materiales de conglomerado es una arena de sílice. En realizaciones en las que los materiales de conglomerado se incluyen dentro de los morteros secos, se prefiere que la composición de cemento modificada comprenda no menos de 20 por ciento en peso, más preferiblemente no menos de 40 por ciento en peso y lo más preferiblemente no menos de 50 por ciento en peso de tal material. Al mismo tiempo, se prefiere que la composición de cemento modificada comprenda no más de 90 por ciento en peso y más preferiblemente no más de 80 por ciento en peso de dicho material.

Algunas realizaciones de la invención se deben describir ahora adicionalmente a modo de ejemplo solo. Todas las relaciones, partes y porcentajes se expresan en peso seco, a menos que se especifique de otro modo, y todos los componentes son de buena calidad comercial, a menos que se especifique de otro modo. Las abreviaturas usadas en los ejemplos y las tablas se enumeran a continuación junto con sus correspondientes descripciones:

MHEC: hidroxietilmetilcelulosa comercialmente disponible de Dow Wolff Cellulosics GmbH como WALOCEL™ MKX 40000 PF 01

Cemento: cemento Portland (CEM I 42,5 R) comercialmente disponible de Holcim (Alemania) AG, planta de producción Lägerdorf, como Holcim-Pur 4™

Arena F32: arena de cuarzo F32 comercialmente disponible de Quarzwerke GmbH, planta de Frechen

Arena F36: arena de cuarzo F36 comercialmente disponible de Quarzwerke GmbH, planta de Frechen

VAE: polvo de polímero redispersable que contiene un copolímero de acetato de vinilo-etileno comercialmente disponible de Dow Chemical Company como DLP 2000

SB: polvo de polímero redispersable que contiene un copolímero de estireno-butadieno, formado por polimerización de una mezcla de monómeros que comprende 62 partes en peso de estireno, 35 partes en peso de butadieno y 3 partes en peso de ácido itacónico.

Gelatina: polvo de gelatina semi-granular comercialmente disponible de Caesar & Loretz GmbH

Bentonita: Bentone GS comercialmente disponible de Elementis Specialties, Inc.

Ejemplos

Se demostró la mejora en la resistencia al deslizamiento y el tiempo de fraguado de las composiciones de cemento que comprenden polvos de polímero redispersables tras la sustitución de una cantidad específica de éter de celulosa soluble en agua con una combinación de éter de celulosa y ya sea gelatina o bentonita probando diversas composiciones de cemento que comprenden cantidades variables de MHEC en combinación con gelatina o bentonita en presencia de ya sea VAE o SB.

Preparación de morteros

En todos los siguientes ejemplos, el cemento se combinó con arena F36, arena F32, MHEC y, si se requiere, VAE, SB, gelatina y/o bentonita en una bolsa de polietileno de 3 litros que se cerró posteriormente y se agitó manualmente durante un periodo de tres minutos para formar morteros secos homogéneos.

5 Preparación de la composición de cemento

En todos los ejemplos, se preparó la cantidad requerida de cada composición de cemento combinando una cantidad medida del mortero seco homogéneo con una cantidad medida de agua y mezclado a mano. El procedimiento de mezclado exacto para cada ensayo se detalla a continuación.

Sin embargo, en cada caso, el factor agua-sólidos $\left(\frac{W}{S}\right)$ se calculó del siguiente modo:

10
$$\frac{W}{S} = \frac{\text{cantidad inicial de agua (g)}}{\text{cantidad de mortero seco o modificado (g)}}$$

Evaluación del tiempo de fraguado

15 Se determinó el tiempo de fraguado total de las diversas composiciones de cemento usando un penetrómetro automatizado (Dettki AVM-14-PNS), suministrado por Dettki Messautomatisierung, 78736 Epfendorf/ Alemania. Al principio de cada ensayo, las composiciones de cemento se prepararon vertiendo la cantidad requerida de agua en un recipiente de mezclado antes de añadir gradualmente 400 g del mortero seco homogéneo y agitación a mano durante 1 minuto. Tras completarse el proceso de mezclado, la composición de cemento se transfirió entonces a un vaso de poliestireno que tenía un diámetro interno de 93 mm y una altura de 38 mm, teniendo cuidado de evitar el arrastre de aire dentro de la composición, y el vaso lleno se coloca entonces sobre una mesa vibradora para comprimir la mezcla. Una vez se ha sometido la mezcla a 15 ciclos de fuerza compresiva, entonces se prepara una superficie horizontal lisa en la composición de cemento raspando el exceso de composición de cemento usando una espátula en un movimiento de sierra. Entonces se aplica una frontera que comprende 5 mm de profundidad de la capa de composición de cemento a la circunferencia externa de la superficie alisada para proporcionar una junta impermeable al líquido, y se coloca una capa de parafina líquida encima de la superficie lisa de la composición de cemento para suprimir la formación de piel y prevenir que la composición de cemento se adhiera a la aguja de ensayo durante el análisis. Las muestras se colocan entonces en el penetrómetro para el análisis automatizado, calculándose los tiempos de fraguado a partir de un punto inicial teórico en el que se inició el mezclado. Durante el procedimiento de ensayo, se registra el momento en el que la penetración de la aguja se limita a una profundidad de 36 mm como el tiempo "inicial" del fraguado, registrándose el momento en el que la penetración de la aguja se limita a una profundidad de 2 mm como el tiempo "final" del fraguado. Por simple resta del valor inicial registrado del valor final registrado, se calcula una duración del fraguado.

Evaluación de la resistencia al deslizamiento

En cada ensayo, se midió del siguiente modo la resistencia al deslizamiento, es decir, la tendencia de una baldosa de gres, adherida a un sustrato mediante una composición de cemento húmeda, a deslizarse cuando se orienta verticalmente:

35 Al comienzo de cada ensayo, se prepararon composiciones de cemento añadiendo 100 g de la composición de mortero seco a un vaso de precipitados de 200 mL con agitación antes de añadir la cantidad requerida de agua. Entonces se agitó a mano el contenido del vaso de precipitados durante dos periodos de 1 minuto separados por un periodo de reposo intermedio de 3 minutos. Entonces dejó nuevamente que la composición reposara, esta vez durante 4,5 minutos antes de ser sometida a una agitación final durante 0,5 minutos. Tras completarse el proceso de mezclado, se aplica la composición de cemento y se peina sobre la superficie de un sustrato de PVC no adsorbente horizontalmente orientado usando una llana dentada de 4 x 4 mm a un ángulo de 60° con respecto a la horizontal. Entonces se coloca una baldosa de gres de 200 g (10 x 10 cm) conforme a EN 14411 en la composición de cemento con la cara lisa orientada hacia el cemento y entonces se ponen 3 kg de peso encima de la baldosa durante 30 segundos. Luego se retira el peso y se levanta el sustrato de PVC en la posición vertical. Después de transcurrir 45 30 segundos, se registra la distancia de deslizamiento, es decir, la distancia vertical movida por la baldosa. Entonces, como ensayo adicional, se añaden varios pesos a la baldosa en modo escalonado (etapas de 50 g) hasta que se observa más deslizamiento de la baldosa, como se demuestra por un deslizamiento de más de 0,1 mm en el plazo de 3 segundos. Entonces se relacionan el peso original de la baldosa (200 g) más el peso adicional total (incluyendo el de cualquier dispositivo para mantener dicho peso en el sitio) con el área pegada total para calcular un peso de la baldosa seguro máximo, que se calcula del siguiente modo:

50
$$PB \text{ máx.} = \frac{PB + PA - FS}{TB}$$

en la que:

ES 2 709 218 T3

PB máx = peso máximo seguro de la baldosa (g/cm²);

PB = peso de la baldosa (g);

PA = peso adicional (g);

FS = factor de seguridad de 100 g; y

5 TB = tamaño de la baldosa (cm²)

Evaluación del tiempo abierto

En cada ensayo, se midió del siguiente modo el tiempo abierto, es decir, la longitud de tiempo dentro de la que el reverso de una baldosa puede ser todavía eficazmente mojado cuando se dispone en un lecho combado de composición de cemento:

10 Al comienzo de cada ensayo, se prepararon composiciones de cemento añadiendo 100 g de la composición de mortero seco a un vaso de precipitados de 200 mL con agitación antes de añadir la cantidad requerida de agua. Entonces se agitó a mano el contenido del vaso de precipitados durante dos periodos de 1 minuto separados por un periodo de descanso intermedio de 3 minutos. Tras completarse el proceso de mezclado, se aplica la composición de cemento y se peina sobre un tablero de cemento reforzado con fibra de 40 x 20 cm horizontalmente orientado

15 usando una llana dentada de 4 x 4 mm a un ángulo de 60° con respecto a la horizontal. La composición peinada se deja entonces secar al aire durante un periodo de 5 minutos antes de que se coloque una baldosa (una baldosa de cerámica de 5x5 cm con una capacidad de absorción de agua de 15 ± 3 % según EN 14411) en la composición de cemento y se coloque un peso de 3 kg encima de la baldosa durante 30 segundos para garantizar el adecuado contacto baldosa-cemento. Entonces se pueden colocar hasta cinco baldosas posteriores en la composición de cemento en un modo análogo a intervalos de 5 minutos. 40 minutos después de aplicar la composición al tablero de cemento, entonces se retira cada baldosa del cemento y se coloca orientada hacia abajo sobre una superficie para el análisis. Se estima el grado de humectación de la parte posterior de cada baldosa como un porcentaje del área superficial entera con la ayuda de un molde cuadrado de 5 x 5 cm, que se divide en 100 cuadrados de igual tamaño. Contando el número total de cuadrados en los que se humecta la baldosa, se puede estimar el tiempo abierto, expresado como un porcentaje. Para minimizar el efecto de la fluctuación experimental, el número total de cuadrados húmedos observados se redondea a ± 5.

20

25

Evaluación de la resistencia adhesiva a la tracción

Se determinó la resistencia adhesiva a la tracción de las diversas composiciones adhesivas cementosas según la norma europea EN 1348:2007-11.

30 Ejemplo 1

Para demostrar el efecto de los éteres de celulosa solubles en agua, los polvos de polímero redispersables, la adición de gelatina y/o bentonita en las composiciones de cemento, se prepararon siete formulaciones como se muestra a continuación en la Tabla 1. En cada formulación, se preparó una composición de mortero seco modificada combinando 450 g (30 % en peso) de cemento, 406,5 g (27,1 % en peso) de arena F32, 600 g (40 % en peso) de arena F36 y, si se requiere, 37,5 g (2,5%) de VAE o SB junto con cualquiera de 6,0 g (0,4 % en peso) de MHEC o 6,0 g (0,4 % en peso) de una mezcla de MHEC y gelatina o bentonita.

35

Tabla 1

Ejemplo	% de MHEC	% de VAE	% de SB	% de gelatina	% de bentonita	$\frac{W}{S}$
1.1 (Comparativo)	0,4	-	-	-	-	0,24
1.2 (Comparativo)	0,4	2,5	-	-	-	0,23
1.3	0,36	2,5	-	0,04	-	0,22
1.4	0,36	2,5	-	-	0,04	0,22
1.5 (Comparativo)	0,4	-	2,5	-	-	0,23
1.6	0,36	-	2,5	0,04	-	0,22
1.7	0,36	-	2,5	-	0,04	0,22

ES 2 709 218 T3

Se realizaron los ensayos de resistencia al deslizamiento y el tiempo de fraguado en cada una de las formulaciones 1.1 a 1.7 como se detalló anteriormente, cuyos resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia al deslizamiento		Tiempo de fraguado (min)		
	Distancia de deslizamiento (mm)	Peso máximo de la baldosa (g/mm ²)	Inicio	Fin	Duración
1.1	0,8	2,0	759	907	148
1.2	0,7	2,5	757	929	172
1.3	0,5	2,5	733	896	163
1.4	0,7	2,5	762	923	161
1.5	0,7	2,5	910	1138	228
1.6	0,5	3,0	882	1094	212
1.7	0,5	3,0	882	1067	185

5 Es evidente de la comparación del Ejemplo 1.1 con los Ejemplos 1.2 y 1.5 que, aunque la resistencia al deslizamiento se puede aumentar por la incorporación de 2,5 por ciento en peso de VAE o SB, la incorporación de dichos polvos de polímero redispersables afecta adversamente el tiempo de fraguado total de las composiciones resultantes. De hecho, se observa que el tiempo de fraguado total aumentó más de 25 % como consecuencia de la incorporación de SB.

10 Además, es evidente de la comparación del Ejemplo 1.2, que contiene 0,4 % en peso de éter de celulosa, con el Ejemplo 1.3, en el que se ha sustituido con gelatina 10 % de éter de celulosa incluido en el Ejemplo 1.2, que dicha sustitución tiene un efecto beneficioso en tanto la resistencia al deslizamiento como el tiempo de fraguado. Dichos efectos beneficiosos también se observan en la comparación del Ejemplo 1.5 con el Ejemplo 1.6, que demuestra que los beneficios se obtienen para composiciones que comprenden RDP que contiene acetato de vinilo-etileno y RDP que contiene estireno-butadieno.

15 Además, la comparación del Ejemplo 1.2 con 1.4 y el Ejemplo 1.5 con 1.7 demuestra que se obtienen efectos beneficiosos similares tras la sustitución de 10 % de éter de celulosa con bentonita. Sin embargo, se observa que dicha sustitución de bentonita no tuvo efecto medible sobre la resistencia al deslizamiento de la composición de cemento que contiene RDP de acetato de vinilo-etileno resultante.

20 Además, se realizaron los ensayos de tiempo abierto y resistencia adhesiva a la tracción como se detalló anteriormente en cada formulación, cuyos resultados se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente. En los ensayos, se obtiene peso de baldosa adecuado a los niveles de tiempo abierto superior o igual a 50 %, preferiblemente superior o igual a 60 % y, con el fin de ser adecuada para su uso como un adhesivo para baldosas, la composición de cemento debe retener la humectación adecuada durante un periodo de al menos 20 minutos, y

25 preferiblemente durante un periodo de 25 minutos.

Tabla 3

Ejemplo	Tiempo abierto (%)				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
1.1	100	95	90	75	25
1.2	100	95	90	85	70
1.3	100	95	90	80	60
1.4	100	95	85	55	10
1.5	100	95	85	60	35
1.6	100	95	85	65	40
1.7	100	100	85	50	25

Es evidente de la comparación del Ejemplo 1.1 con los Ejemplos 1.2 y 1.5, en particular los valores obtenidos después de 25 minutos, que se observa un aumento en el tiempo abierto tras la incorporación de 2,5 por ciento en peso de VAE o SB. Sin embargo, se observa que el efecto beneficioso es mucho más pronunciado en la composición que contiene VAE que en la composición que contiene SB. De hecho, se observa que la composición que contiene VAE no solo demostró un potenciado tiempo abierto después de 20 minutos, sino que también retuvo una capacidad de humectación significativamente superior a la que se creía que se requería para la adecuada humectación de baldosas después de 25 minutos, mientras que la capacidad de humectación del Ejemplo 1.1, que no contiene RDP, había disminuido muy por debajo del umbral nominal de 50 %.

Además, es evidente de la comparación del Ejemplo 1.2, que contiene 0,4 % en peso de éter de celulosa, con el Ejemplo 1.3, en el que se ha sustituido con gelatina 10 % del éter de celulosa incluido en el Ejemplo 1.2, que dicha sustitución no tiene un efecto perjudicial significativo sobre el tiempo abierto. A este respecto, y aunque los valores de 20 y 25 minutos disminuyeron ligeramente como resultado de dicha sustitución de gelatina, el valor obtenido siguió estando significativamente por encima del umbral nominal de 50 % y, por consiguiente, se consideró que retenía una capacidad adecuada de humedecimiento de baldosas después de 25 minutos. Similarmente, la comparación del Ejemplo 1.5 con 1.6 indica que se puede obtener un efecto beneficioso en las composiciones que comprenden RDP que contienen estireno-butadieno.

Además, es evidente de la comparación del Ejemplo 1.2 con 1.4 y el Ejemplo 1.5 con 1.7 que las composiciones en las que se sustituye 10 % del éter de celulosa con bentonita, todas proporcionaron capacidad adecuada de humedecimiento después de 20 minutos. Sin embargo, se observa que pareció que dicha sustitución de bentonitas provocó una significativa disminución en la capacidad de humedecimiento después de 25 minutos, siendo el efecto más pronunciado en las composiciones que comprenden RDP que contienen acetato de vinilo-etileno.

Tabla 4

Ejemplo	Resistencia adhesiva a la tracción (N/mm ²)			
	7 días de curado normal	28 días de curado normal	Agua	Cálidas
1.1	0,82	0,73	0,82	0,17
1.2	1,12	1,11	0,71	0,91
1.3	1,11	1,14	0,71	0,96
1.4	1,12	1,16	0,71	1,07
1.5	0,84	0,88	0,67	0,84
1.6	0,82	0,85	0,56	0,71
1.7	0,84	0,82	0,65	0,73

Los datos en la Tabla 4 indican que se obtiene un aumento en la resistencia a la tracción tras la incorporación de RDP, en particular RDP que contienen acetato de vinilo-etileno, tras el almacenamiento en condiciones normales, cálidas o de agua. Por consiguiente, se cree que la incorporación de dichos RDP mejora la estabilidad del producto. Además, los datos indican que no se observó efecto perjudicial significativo sobre la estabilidad en las composiciones que comprenden una mezcla de MHEC y gelatina o bentonita. De hecho, la comparación directa del Ejemplo 1.2, que comprende 0,4 por ciento en peso de MHEC, con los Ejemplos 1.3 y 1.4, que comprenden 0,36 por ciento en peso de MHEC y 0,04 de gelatina o bentonita, sugieren que dichas sustituciones pueden de hecho dar como resultado un aumento en la estabilidad del producto.

Ejemplo 2

Se muestran a continuación en la Tabla 5 los resultados adicionales de ensayos que demuestran el efecto de MHEC y aditivos de gelatina tras el tiempo de fraguado de las composiciones de cemento que comprenden RDP. En las formulaciones 2.1, 2.3 y 2.5, se prepararon composiciones de mortero seco modificadas que comprenden 30 por ciento en peso de cemento, 40 por ciento en peso de arena F36, 27,2 por ciento en peso de arena F32, 2,5 por ciento en peso de VAE y 0,3 por ciento en peso de cualquiera de MHEC o una mezcla de MHEC y gelatina. Además, las formulaciones 2.2 y 2.4 se prepararon mediante la incorporación adicional de 0,015 o 0,03 por ciento en peso de gelatina con respecto a la composición de la formulación 2.1

Tabla 5

Ejemplo	% de MHEC	% de gelatina	$\frac{W}{S}$	Tiempo de fraguado (min)		
				Inicio	Fin	Duración
2.1 (Comparativo)	0,3	-	0,195	576	692	116
2.2 (Comparativo)	0,3	0,015	0,195	603	691	88
2.3	0,285	0,015	0,190	573	657	84
2.4 (Comparativo)	0,3	0,03	0,190	603	702	99
2.5	0,27	0,03	0,190	576	670	94

5 Similar al Ejemplo 1, es evidente de la comparación del Ejemplo 2.1, que contiene 0,3 % en peso de éter de celulosa, con los Ejemplos 2.3 y 2.5, en los que se ha sustituido con gelatina 5 o 10 % del éter de celulosa incluido en el Ejemplo 2.1, que dicha sustitución tiene un efecto beneficioso sobre el tiempo de fraguado total. Además, se observa que la mayor reducción en el tiempo de fraguado total se logró para el Ejemplo 2.3, en el que se había sustituido con gelatina 5 % del éter de celulosa del Ejemplo 2.1.

10 Sin embargo, la comparación del Ejemplo 2.1 con los Ejemplos 2.2 y 2.4, que incorporaron gelatina en una cantidad aditiva al éter de celulosa incluido en el Ejemplo 2.1, demuestra que la reducción en el tiempo de fraguado observado en los Ejemplos 2.3 y 2.5 no se demostró cuando la gelatina se incorporó en un mortero seco, además de la cantidad deseada de éter de celulosa.

Además, los ensayos de resistencia adhesiva a la tracción como se detallaron anteriormente se realizaron en cada formulación, cuyos resultados se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Ejemplo	Resistencia adhesiva a la tracción (N/mm ²)		
	28 días de curado normal	Agua	Cálidas
2.1	0,85	0,54	0,52
2.2	0,85	0,53	0,55
2.3	0,92	0,57	0,56
2.4	0,98	0,57	0,48
2.5	0,96	0,57	0,78

15 Los datos en la Tabla 4 indican que la estabilidad del producto no se afecta adversamente tras el almacenamiento en condiciones normales, cálidas o de agua por la sustitución, o de hecho adición, de 5 o 10 % de MHEC incluido en una composición de control con gelatina. De hecho, la comparación del Ejemplo 2.1 con 2.2 a 2.5 sugiere que dicha incorporación de gelatina puede de hecho dar como resultado un ligero aumento en la estabilidad del producto, demostrando la mayor mejora las composiciones en las que se ha sustituido con gelatina una porción de MHEC.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para proporcionar una composición de cemento modificada que tiene una elevada resistencia al deslizamiento y/o un tiempo de fraguado reducido en comparación con una composición de cemento que comprende desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable y éter de celulosa soluble en agua en una cantidad especificada X, en donde la cantidad especificada es desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso, comprendiendo dicho método:
- a) formar un mortero seco que comprende:
- i. cemento;
 - 10 ii. desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable;
 - iii. éter de celulosa soluble en agua en una cantidad de X menos Y; y
 - iv. uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones en una cantidad total Y, en donde Y es desde 0,02X hasta 0,30X;
- y
- b) combinar dicho mortero seco con agua para formar una composición de cemento modificada;
- 15 en donde todos los pesos se basan en el peso seco total de dicha composición de cemento,
- y en donde dicho polvo de polímero redispersable comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas.
- 20 2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho cemento se selecciona del grupo que consiste en cemento Portland, cemento Portland-escoria, cemento Portland-humo de sílice, cemento Portland-puzolana, cemento Portland-esquistos calcinados, cemento de alto horno, cemento puzolánico, cemento compuesto, cemento de aluminato cálcico y sus combinaciones.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho cemento está presente en una cantidad no inferior a 10 por ciento en peso.
- 25 4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de celulosa soluble en agua es una alquilhidroxialquilcelulosa, una hidroxialquilcelulosa, una alquilcelulosa o una mezcla de las mismas.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho éter de celulosa tiene un grado de viscosidad de desde 1000 hasta 500.000 mPa·s, medido como una disolución acuosa a 2 % a 20 °C usando un viscosímetro de tubo Ubbelohde.
- 30 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad total de éter de celulosa y aditivo presente en dicha composición de cemento modificada es desde 0,1 hasta 0,5 por ciento en peso, basado en el peso seco total de dicha composición.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho aditivo es gelatina.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde Y es desde 0,05X hasta 0,10X.
- 35 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho mortero seco comprende además no menos de 10 por ciento en peso de uno o más materiales de conglomerado.
- 40 10. Un mortero seco que comprende cemento, desde 1 hasta 10 por ciento en peso de polvo de polímero redispersable, éter de celulosa soluble en agua y uno o más aditivos seleccionados de gelatina, bentonita y sus combinaciones, para su uso en un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho mortero seco comprende 0,1 a 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de dicho mortero seco, de una mezcla que consiste en éter de celulosa en combinación con gelatina y/o bentonita, en donde la relación de peso entre éter de celulosa y gelatina y/o bentonita es desde 49:1 hasta 7:3, y en donde dicho polvo de polímero redispersable comprende un homopolímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de estireno-butadieno o sus mezclas.