

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 128**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/42** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2011 PCT/EP2011/054922**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11121032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11711552 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2552853**

54 Título: **Mezcla que contiene cemento para materiales con propiedades easy-to-clean mediante modificación másica por medio de principios activos fluorados**

30 Prioridad:

**01.06.2010 DE 102010029588**  
**01.04.2010 DE 102010003589**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.02.2021**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRIEDEL, MANUEL;**  
**ALBERT, PHILIPP;**  
**STANDKE, BURKHARD y**  
**LJESIC, SPOMENKO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 806 128 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 que contiene cemento para materiales con propiedades "easy-to-clean" mediante modificación másica por medio de principios activos fluorados

5 La presente invención se refiere a una mezcla especial de fraguado hidráulico, presentando una pieza de trabajo producida a partir de la misma, fraguada, o bien endurecida, propiedades repelentes de suciedad.

10 Los materiales de fraguado hidráulico, a modo de ejemplo materias unidas con cemento, se emplean en numerosos puntos relevantes en el sector de construcción moderno, por ejemplo para la aplicación de pavimentos de hormigón para entradas, vías transitables o terrazas. Especialmente en la zona exterior, la suciedad de las superficies de tales pavimentos de hormigón debida a los más diversos materiales, como por ejemplo gases de escape de tráfico e industrial, en especial hollines, polen de flores, manchas de césped, aceites, en especial aceites para motor, residuos de bebidas y comidas, en especial cola, café, vino tinto o ketchup, así como debidas al crecimiento de microorganismos, como algas u hongos, representa un gran problema desde el punto de vista estético. Por lo tanto, en tales aplicaciones es deseable la dotación de materiales de fraguado hidráulico con propiedades repelentes de suciedad [en lo sucesivo también llamadas "easy-to-clean" ("fáciles de limpiar") o ETC].

15 Se entiende por propiedades repelentes de suciedad la propiedad de la superficie de impedir la penetración de sustancias en el material, tanto acuosas como también oleaginosas, y facilitar la eliminación de estas sustancias de la superficie.

20 Es conocido el hecho de generar propiedades "easy-to-clean" mediante un tratamiento posterior de superficies acabadas, endurecidas, con diversos materiales. De este modo, entre otros el documento EP 0 838 467 enseña el empleo de un silano, o bien un sistema de silano fluorado para la provisión de la superficie. Por una parte, el inconveniente de tales sistemas para el tratamiento posterior de una superficie es la necesidad de un paso de proceso ulterior tras la producción de tales materiales, o bien materias, por otra parte, la durabilidad de tales revestimientos es demasiado reducida, ya que se eliminan por la exposición a la intemperie y la abrasión.

25 Además es conocido el hecho de mejorar materiales de endurecimiento hidráulico, en especial materias unidas con cemento, mediante la adición de agentes de modificación másica. De este modo, el documento EP 0 913 370 enseña el empleo de emulsiones acuosas que contienen silano para la consecución de propiedades repelentes de agua (hidrófobas) de tales materiales. Lamentablemente, la enseñanza no conduce a las superficies "easy-to-clean" deseadas.

30 Por el documento US 5,650,004 es conocida una mezcla de revoque unida con cemento, que se emplea para el sellado de piscinas. Las propiedades repelentes de agua y una durabilidad mejorada de la mezcla de revoque se obtienen mediante la adición de polvos modificados con silano y materiales de relleno puzolánicos. El inconveniente de esta mezcla de revoque consiste en que se pueden obtener ciertamente propiedades repelentes de agua de manera duradera, es decir, también se pueden repeler suciedades acuosas, pero no se obtienen propiedades repelentes de suciedad en el sentido descrito anteriormente.

35 Por el documento DE 10 346 082 son conocidas mezclas de endurecimiento hidráulico, cuya composición especial conduce a una estructura modificada. De este modo se obtienen piezas de trabajo resistentes al desgaste con propiedades ocasionalmente repelentes de suciedad.

40 Por el documento EP 1 445 242 son conocidos revoques, o bien revestimientos no unidos con cemento para fachadas, que presentan propiedades repelentes de suciedad. Las propiedades repelentes de suciedad se obtienen reduciéndose la microrrugosidad de modo que las partículas de polvo no se puedan infiltrar ni fijar en el espacio de los poros. En este caso, el inconveniente consiste en que las mezclas de revoque basadas en vidrio soluble potásico, no unidas con cemento, se modifican como tales.

45 El documento EP1086935A2 muestra composiciones hidráulicas que contienen aceite de silicona. El documento EP0919526A1 muestra masas de materiales de construcción que contienen polvos hidrofobizantes. El documento EP1262464A1 muestra composiciones hidráulicas que contienen compuestos químicos fluorados. El documento EP1982964A1 muestra compuestos orgánicos de silicio para la protección anticorrosiva de sustratos. "DATABASE WPI Week 199202 Thomson Scientific, Londres, GB; AN 1992-012154 & JP H03 261642 A (TORAY DOW CORNING) 21. Noviembre 1991" muestra composiciones hidráulicas con propiedades repelentes de aceite y suciedad mejoradas, que contienen organosiloxanos.

50 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición otra mezcla de fraguado hidráulico, en especial una mezcla unida con cemento, presentando la superficie de un material producido a partir de esta propiedades repelentes de suciedad suficientemente buenas, y siendo estas lo más duraderas posible, tras el fraguado, o bien el endurecimiento.

Según la invención, esta tarea se soluciona correspondientemente a las características de las reivindicaciones.

Ahora se descubrió sorprendentemente que, mediante la adición de al menos un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo, en especial de un silano sustituido con fluororganilo y/o siloxano sustituido con fluororganilo, a una mezcla de fraguado hidráulico, en especial una mezcla de hormigón habitual por lo demás, se pueden conseguir propiedades ETC duraderas de un material producido a partir de la misma, de fraguado hidráulico, así como endurecido. En este caso, el silano sustituido con fluororganilo, o bien el siloxano sustituido con fluororganilo empleado de este modo, o un preparado basado en este, que contiene un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo, presenta preferentemente una consistencia líquida, a modo de ejemplo oleaginosa hasta cremosa, o bien pastosa.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención una mezcla de fraguado hidráulico, en especial para materias con propiedades "easy-to-clean", que comprende:

- a) 6 a 25 % en peso, preferentemente 10 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 12 a 18 % en peso de cemento,
- b) 50 a 90 % en peso, preferentemente 65 a 85 % en peso, de modo especialmente preferente 70 a 80 % en peso de al menos un árido, siendo el grano máximo de 8 a 63 mm y/o 5 mm en el caso de arena, y
- c) 0,01 a 8 % en peso, preferentemente 0,02 a 5 % en peso, de modo especialmente preferente 0,05 a 2 % en peso de al menos un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo seleccionado a partir de la serie de silanos sustituidos con fluoralquilo y siloxanos sustituidos con fluoralquilo monoméricos, o mezclas de estos,
- d) 0,01 a 2 % en peso de fluidificantes, seleccionados a partir de la serie de éteres de policarboxilato (PCEs), metacrilatos de polimetilo, sulfonatos de lignina y sulfonatos de naftalina-formaldehído, y/o
- e) 0,01 a 1 % en peso de al menos otro adyuvante seleccionado a partir de la serie adyuvantes de dispersión, agentes humectantes, antiespumantes, agentes porógenos, retardadores, aceleradores y reductores de agua.

En este caso, los integrantes, o bien los componentes de mezcla empleados dan por resultado en total 100 % en peso.

Está previsto que, según selección concreta de los componentes de mezcla, en cualquier caso se cumplen las limitaciones cuantitativas generales citadas en a), b) y c).

Los compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo empleados según la invención se seleccionan a partir de la serie de silanos sustituidos con fluoralquilo y siloxanos sustituidos con fluoralquilo monoméricos, o mezclas de estos. Son ejemplos preferentes de un silano sustituido con fluoralquilo monomérico 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctiltrimetoxisilano, así como 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctiltrióxosilano. De modo apropiado, según la invención, como compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo se pueden emplear también preparados que se basan en mezclas constituidas por al menos uno de los mencionados silanos sustituidos con fluoralquilo o siloxanos sustituidos con fluoralquilo monoméricos, y opcionalmente al menos otro organosilano, o bien organosiloxano, en especial un C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alquiltrialcoxisilano, a modo de ejemplo metil-, propil-, butil-, octil-, hexadeciltrimetoxisilano, o bien -trióxosilano, por citar solo algunos, o un organoalcoxisilano oligomérico, seleccionándose tales preparados a partir de la serie de disoluciones o emulsiones que contienen agua, alcohol y/o hidrocarburos. Tales preparados se pueden extraer, aunque no exclusivamente, de los documentos DE 196 06 011, EP 0 538 555, EP 0 675 128, EP 0 716 127, EP 0 716 128, EP 0 832 911, EP 0 846 717, EP 0 953 591, EP 0 960 921, EP 1 033 395, EP 1 101 787, EP 1 193 302, WO 2006/010666, WO 2006/010388, WO 2009/030538.

Una ventaja adicional de los compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo empleados según la invención es que los silanos tienen frecuentemente una acción licuante sobre los preparados. Sorprendentemente, los sistemas orgánicos de fluor empleados en este caso no influyen de manera desfavorable sobre la resistencia inicial.

Además, una mezcla de fraguado hidráulico según la invención contiene adicionalmente como componentes ulteriores

d) 0,01 a 2 % en peso, preferentemente 0,05 a 0,5 % en peso de licuante, y/o

e) 0,01 a 1 % en peso de al menos otro adyuvante.

En una mezcla según la invención, en los cementos pueden emplearse, o bien estar contenidos todos los habituales seleccionados a partir de la serie de cementos Portland, cementos de composite, cementos con proporciones de puzolanas, como cenizas volantes o microsílíce, y cementos de alto horno. De este modo, en una mezcla según la invención, el cemento se selecciona de modo preferente –pero no exclusivamente– a partir de la serie de cementos Portland, de cementos de composite, así como de cementos de alto horno.

Los denominados áridos en una mezcla según la invención pueden ser, a modo de ejemplo, granulaciones de roca según la norma EN 206-1:2000. Los áridos pueden ser en especial agregados, arenas, gravas, esquilas, pórfidos, harina de cuarzo, harina de cal y harina de roca, o mezclas de estas, pero también cenizas volantes, microsílíce y

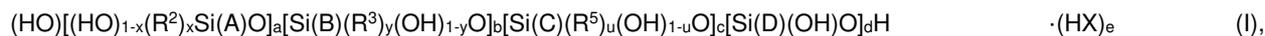
otros aditivos silicáticos o mezclas de estos. En este caso, las arenas pueden ser, a modo de ejemplo arenas de cuarzo o arenas de río. Son preferentes gravas, esquirlas, arenillas, pórfidos, harina de cuarzo, harina de cal y harina de roca o mezclas de estas. De este modo, una mezcla según la invención puede contener ventajosamente áridos que contienen un grano máximo de 8 a 63 mm, de modo especialmente preferente de 8 mm, 16 mm, 32 mm o 63 mm, en especial áridos con un grano máximo de 32 mm, según las especificaciones de la norma DIN 1045-2. Es especialmente preferente que el árido o los áridos sea/n un agregado con grano máximo de 32 mm y/o arena con grano máximo de 5 mm.

Por regla general, una mezcla según la invención se puede producir de modo sencillo y rentable mediante la reunión y el mezclado de los componentes según reivindicación. Típicamente, una mezcla según la invención se puede combinar con agua y mezclar en un aparato mezclador.

De este modo, mediante mezclado de los componentes según la presente reivindicación principal, en general se puede poner a disposición primeramente una mezcla de fraguado hidráulico. Si se reúne con una cantidad de agua según reivindicación en la aplicación, en caso dado bajo entremezclado conveniente con, o bien en los aparatos, o bien depósitos conocidos en sí por el especialista, a esta se pueden añadir otros componentes, que se han enumerado ya anteriormente, y la mezcla obtenida de este modo, o bien una masa producida de este modo, se puede llevar a una forma deseada y dejar fraguar, o bien endurecer por vía hidráulica.

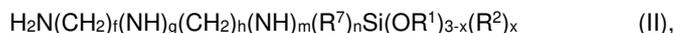
Los compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo según la invención pueden

(i) ser compuestos que se derivan de las Fórmulas generales I, II, III, IV y/o V y pueden presentar elementos estructurales reticulantes, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la Fórmula general I



derivándose los elementos estructurales en la Fórmula I de alcoxisilano de las Fórmulas generales II, III, IV y/o V, y

- correspondiendo A a un resto aminoalquilo  $H_2N(CH_2)_f(NH)_g(CH_2)_h(NH)_m(R^7)_n-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general II,



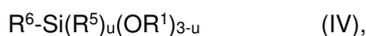
siendo f un número entero entre 0 y 6, con  $g=0$  si  $f=0$  y  $g=1$  si  $f>0$ , h un número entero entre 0 y 6,  $x=0$  o 1,  $m=0$  o 1 y  $n=0$  o 1, con  $n+m=0$  o 2 en la Fórmula II, y siendo  $R^7$  un grupo alquilo bivalente lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de C,

- correspondiendo B a un resto fluoralquilo  $R^4-Y-(CH_2)_k-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general III,



significando  $R^4$  un grupo alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 9 átomos de C o un grupo arilo mono-, oligo- o perfluorado, Y un grupo  $CH_2$ , O o S,  $R^3$  un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o un grupo arilo,  $k=0$ , 1 o 2 e  $y=0$  o 1 en la Fórmula III y/o VI, siendo preferentemente  $R^4 = F_3C(CF_2)_r-$ , con  $r=0$  a 18, preferentemente  $r=5$ , con Y un grupo  $CH_2$  u O, y preferentemente  $k=1$  con  $Y = -CH_2-$ ,

- correspondiendo C a un resto alquilo  $R^5-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general IV,



siendo  $R^5$  un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, en especial metilo y  $u=0$  o 1 en la Fórmula IV,

- correspondiendo D a un resto alquilo  $R^6-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general IV,



significando  $R^6$  en las fórmulas citadas anteriormente un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, y

significando R<sup>1</sup> en las Fórmulas II, III, IV, V y/o VI, independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o un grupo arilo, siendo R<sup>1</sup> preferentemente, de modo independiente, metilo, etilo o propilo; correspondiendo R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y/o R<sup>5</sup> en las fórmulas citadas anteriormente, de modo independiente, a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, preferentemente, de modo independiente entre sí, metilo o etilo,

- 5 y
- representando HX en la Fórmula (I) un ácido, siendo X un resto ácido inorgánico u orgánico, con x, y y u, independientemente entre sí, igual a 0 o 1 y siendo a, b, c, d y e, independientemente entre sí, números enteros con a ≥ 0, b ≥ 0, c ≥ 0, d ≥ 0, e ≥ 0 y siendo (a+b+c+d) ≥ 2, preferentemente (a+b+c+d) ≥ 4, de modo especialmente preferente (a+b+c+d) ≥ 10, a modo de ejemplo con X cloruro, nitrato, formiato o acetato,

- 10 o (ii) donde los organosiloxanos cocondensados o cocondensados en bloques o mezclas de estos son derivados de al menos dos de los alcoxisilanos de las Fórmulas generales II, III, IV y V citados anteriormente, preferentemente en proporción molar de las Fórmulas II y III 1: ≤ 3,5, o también con a, b, c y d en mol de alcoxisilanos de las Fórmulas II, III, IV y V con una proporción molar de 0,1 ≤ [a/b+c+d], en especial 0,25 ≤ [a/b+c+d] ≤ 6000, preferentemente 1 ≤ [a/b+c+d] ≤ 3 con a > 0, b > 0, c ≥ 0 y d ≥ 0,

- 15 o (iii) compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo monoméricos de la Fórmula general VI



teniendo R<sup>4</sup>, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, k e y el significado indicado anteriormente, y/o mezclas de varios compuestos monoméricos de la Fórmula general VI.

- 20 Los compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo empleados según la invención se pueden presentar en forma líquida o disuelta, o dispersada o emulsionada en agua, o pastosa, o bien cremosa. Se ha mostrado que las sustancias se pueden incorporar entonces de modo especialmente conveniente y homogéneo en la mezcla según la invención.

- No obstante, dichos compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo se pueden emplear ventajosamente también en forma de un preparado acuoso, por ejemplo como disolución, o bien dispersión o emulsión acuosa. De este modo se puede simplificar adicionalmente la incorporabilidad en las mezclas acuosas que contienen cemento. Tales preparados acuosos pueden ser en especial dispersiones o emulsiones acuosas de un silano y/o siloxano sustituido con fluororganilo, que presentan un contenido en compuesto de silicio sustituido con fluororganilo de un total de 2,5 % en peso a 90 % en peso, preferentemente 5 % en peso a 80 % en peso, de modo especialmente preferente 5 % en peso a 70 % en peso, de modo muy especialmente preferente 10 % en peso a 60 % en peso (referido respectivamente a la masa total de emulsión acuosa).

- Siempre que los compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo empleados según la invención se presenten en forma de una emulsión acuosa, esta puede contener al menos un emulsionante, que se selecciona ventajosamente a partir de la serie de alquilsulfatos con C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo, alquil- y alcariletersulfatos con C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo en el resto hidrófobo y con 1 a 40 unidades óxido de etileno (EO), o bien óxido de propileno (PO), alquilsulfonatos con C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo, alcarilsulfonatos con C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-alquilo, y semiésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles con 5 a 15 átomos de carbono, sales alcalinas y amónicas de ácidos carboxílicos con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, alquil- y alcarilfosfatos con 8 a 20 átomos de carbono en el resto orgánico, alquileter- o bien alcarileterfosfatos con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, o bien alcarilo, con 1 a 40 unidades EO, alquilpoliglicoléteres y alcarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades EO y C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-átomos de carbono en los restos alquilo o arilo, copolímeros en bloques de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) con 8 a 40 unidades EO, o bien PO, productos de adición de alquilaminas con restos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alquilo con óxido de etileno u óxido de propileno, alquilpoliglicósidos con restos C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, y restos oligoglicósido con 1 a 10 unidades hexosa o pentosa, agentes tensioactivos con funcionalidad silicio o mezclas de estos emulsionantes. El contenido en emulsionante en tal emulsión asciende preferentemente a 0,01 hasta 5 % en peso, referido al peso total de la emulsión.

Además, una composición acuosa de un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo empleado según la invención puede contener aún ventajosamente adyuvantes habituales, seleccionados a partir de ácidos inorgánicos u orgánicos, sustancias tampón, fungicidas, bactericidas, alguicidas, microbicidas, sustancias odorantes, inhibidores de corrosión, agentes conservantes, auxiliares reológicos.

- 50 Siempre que se empleen, los aditivos silicáticos se pueden seleccionar ventajosamente a partir de la serie de microsílíce, cenizas volantes, ácidos silícicos de combustión, ácidos silícicos de precipitación, zeolitas, ácidos silícicos cristalinos, sílices coloidales, caolín, mica, kieselgur, tierras de diatomeas, talco, wolastonita o arcilla, o a partir de una mezcla constituida por las correspondientes microsílíces, cenizas volantes, ácidos silícicos de combustión, ácidos silícicos de precipitación, zeolitas, ácidos silícicos cristalinos, sílices coloidales, caolín, mica, kieselgur, tierras de

diatomeas, talco, wolastonita o arcilla, o por una dispersión acuosa de al menos un ácido silícico producido por vía pirógena, o al menos un ácido silícico precipitado, o una mezcla de ácidos silícicos producidos por vía pirógena, así como precipitados.

5 Por supuesto, también puede estar incluida agua en la mezcla de fraguado hidráulico según la invención, o añadirse a esta. En este caso, la cantidad de agua asciende preferentemente a 1 hasta 20 % en peso.

10 Si el compuesto de silicio sustituido con fluororganilo empleado según la invención se emplea en forma de su preparado acuoso, para el cálculo de la composición total de mezcla unida con cemento solo se considera ventajosamente la proporción de sustancia activa en la respectiva composición acuosa como compuesto de silicio sustituido con fluororganilo según la invención. Ventajosamente, en el cálculo de la cantidad de adición de agua necesaria se considera el contenido en agua de estos preparados acuosos.

Pueden ser licuadores todos los antiaglomerantes habituales, en especial éteres de policarboxilato (PCEs) y/o metacrilatos de polimetilo, así como sulfonatos de lignina o sulfonatos de naftalina-formaldehído.

15 Las mezclas de fraguado hidráulico según la invención pueden contener como otros adyuvantes, a modo de ejemplo, adyuvantes de dispersión y adyuvantes de humectación, como por ejemplo siliconatos o alquilfosfonatos, antiespumantes, como por ejemplo trialquilfosfatos, agentes porógenos, como ácidos abiéticos saponificados, retardadores, así como aceleradores, como por ejemplo formiatos y/o reductores de agua.

Las mezclas de fraguado hidráulico según la invención se pueden emplear ventajosamente en la industria del hormigón, mezclándose estas en mezcladores forzosos habituales.

20 En este caso se puede proceder con ventaja de modo que se mezclan previamente el cemento y los áridos sólidos, asimismo en caso dado se mezclan previamente con el cemento componentes líquidos no acuosos, añadiéndose por otra parte formulaciones acuosas, como una disolución o dispersión o emulsión acuosa de un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo según la invención, junto con el agua de amasado. Tales formulaciones se pueden predispersar ventajosamente en el agua de amasado. El contenido en agua introducida adicionalmente se puede considerar de manera ventajosa en el ajuste del valor w/z deseado. Ventajosamente, la elaborabilidad de las mezclas según la invención no ha variado en comparación con mezclas no modificadas.

25 No obstante, también se puede disponer una combinación de materiales sólidos de una mezcla de fraguado hidráulico según la invención en un mezclador forzoso, y añadir una cantidad definida de agua de una vez o en porciones y mezclar.

30 Posteriormente, una mezcla de fraguado hidráulico obtenida de este modo según la invención, cuya superficie en el sentido de la invención presenta una tendencia al ensuciamiento más reducida también en el caso de abrasión (propiedad "easy-to-clean"), se puede someter a un moldeo y a un endurecimiento conocido en sí por el especialista.

Por consiguiente, también son objeto de la presente invención materias, en especial componentes, productos de hormigón o cuerpos moldeados, que son obtenibles bajo empleo de una mezcla de fraguado hidráulico según la invención.

35 Además es objeto de la presente invención el empleo de una mezcla de fraguado hidráulico según la invención para la producción de materias, en especial componentes, productos de hormigón o cuerpos moldeados, presentando su superficie una tendencia al ensuciamiento más reducida también en el caso de abrasión (propiedad "easy-to-clean").

40 Es igualmente objeto de la presente invención el empleo de un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo para la modificación másica de una mezcla de fraguado hidráulico para la producción de materias con propiedades "easy-to-clean", seleccionándose los compuestos de silicio a partir de la serie de silanos sustituidos con fluralquilo y siloxanos sustituidos con fluralquilo monoméricos o mezclas de estos, que contiene 6 a 25 % en peso de cemento, 50 a 90 % en peso de al menos un árido, siendo el grano máximo de 8 a 63 mm y/o 5 mm en el caso de arena, así como opcionalmente 1 a 20 % en peso de agua y/o 0,01 a 2 % en peso de fluidificante, seleccionado a partir de la serie de éteres de policarboxilato (PCEs), metacrilatos de polimetilo, sulfonatos de lignina y sulfonatos de naftalina-formaldehído y/o 0,01 a 1 % en peso de al menos otro adyuvante seleccionado a partir de la serie de adyuvantes de dispersión, agentes humectantes, antiespumantes, agentes porógenos, retardadores, aceleradores y reductores de agua.

50 De este modo, una mezcla de fraguado hidráulico según la invención se puede emplear ventajosamente en el sector de la construcción, en especial para la producción de piezas de trabajo, para pavimentos de hormigón, o también como hormigón decorativo, en especial en la provisión de pavimentos.

Hay que señalar que, para el fabricante de piezas de trabajo unidas con cemento, en especial para la producción de pavimentos de hormigón, hasta el momento era de gran interés modificar de manera duradera piezas de trabajo de fraguado hidráulico, en especial unidas con cemento, y garantizar propiedades "easy-to-clean" en la superficie a pesar de las influencias de la abrasión y la exposición a la intemperie.

5 Mediante la puesta a disposición y el empleo de mezclas según la invención, en base a las propiedades "easy-to-clean" de piezas de trabajo de fraguado hidráulico, obtenidas recientemente, duraderas a pesar de abrasión y la exposición a la intemperie, se pueden reducir de manera notable costes de limpieza y mantenimiento mediante ciclos de limpieza prolongados. Tales modificaciones másicas se pueden efectuar de modo ventajoso, en especial en el funcionamiento continuo de una planta de producción, y las piezas de trabajo se pueden entregar ya protegidas en forma acabada. Se suprime un gasto adicional en la obra.

No obstante, también en el lugar de una aplicación se pueden producir y emplear ventajosamente masas según la invención.

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, pero sin limitar el objeto de la invención.

### 15 Ejemplos

Los cuerpos de ensayo de mortero empleados se fabricaron a partir de un mortero universal comercial (grupo de mortero II según la norma DIN V 18580, grupo de mortero P II según la norma DIN V 18550) de la firma Quick-Mix. A tal efecto se agitaron íntimamente unos 100 g de mortero con unos 24 ml de agua en cada caso. El aditivo indicado en los ejemplos en cada caso se dispuso previamente cada vez en el agua de amasado. La mezcla producida se cargó en encofrados de PE, se secó 24 horas a 25°C, a continuación se descascarilló y se endureció durante otros 28 días a 25°C. Las propiedades de ensuciamiento se determinaron en ajuste a la norma DIN EN ISO 10545-14, el ensayo se describe más exactamente a continuación.

Los datos en % en peso se refieren respectivamente al peso de mezcla seca completa.

25 La producción de aditivos basados en fluoralquilsilano se puede efectuar como se describe en el Ejemplo 1 del documento DE 199 55 047:

Producción de un condensado, o bien cocondensado hidrosoluble a partir de DYNASYLAN® TRIAMO (N-[N'-(2-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano) y DYNASYLAN® F 8261 (tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriethoxisilano) en proporción molar 1 : 3

Aparato:

30 Reactor de agitación calentable con dispositivo de destilación, termómetro interno, dispositivo de dosificación

Balance:

Materiales de empleo

m(DYNASYLAN® TRIAMO)	= 26,5 g	0,1 moles
m(DYNASYLAN® F 8261)	= 153,0 g	0,3 moles
m(etanol)	= 60,0 g	
m(agua)	= 10,9 g	1,5 moles/mol de Si (hidrólisis previa)
m(ácido fórmico)	= 16,3 g	0,3 moles (Biesterfeld, 85 %)
m(agua)	= 860,0 g	
Pesada		
m(destilado)	= 113,0 g	
m(producto)	= 1020,0 g	

Realización:

5 Se disponen 26,5 g de TRIAMO, 153,0 g de F 8261 y 60 g de etanol, y se agitan durante 2 horas a reflujo (aproximadamente 80°C). A continuación se añade con dosificación el agua para la hidrólisis previa a aproximadamente 50°C. Se hidroliza la mezcla de reacción 8 horas a reflujo (aproximadamente 78°C). Después se añaden con dosificación 16,3 g de ácido fórmico (85 %) a aproximadamente 50°C, y se añaden 860 g de agua. El producto es ligeramente turbio a continuación.

Se separan por destilación bajo vacío el alcohol de hidrólisis producido y los 60 g de etanol.

Presión:	160 - 130 mbar
Temperatura interna:	48 - 50°C

La investigación del producto por medio de análisis por <sup>29</sup>Si-NMR dio por resultado:

12,9 % en moles de Si -	Silano monomérico (triaminofuncional) y estructuras M (triaminofuncionales)
9,2 % en moles de Si -	Estructuras M (fluoralquilo funcionales) y estructuras D (triaminofuncionales),
68,1 % en moles de Si -	Estructuras D (fluoralquilo funcionales) y estructuras T (triaminofuncionales).

10 Además se determinó un tamaño medio de partícula D<sub>50</sub> de 0,0374 µm (dispersión lumínica por láser).

**Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)**

Se produjo un cuerpo de ensayo de mortero como se describe anteriormente. En este caso no se emplearon aditivos.

**Ejemplo 2**

15 Se produjo un cuerpo de ensayo de mortero como se describe anteriormente. Antes de la adición se dispersó en el agua de amasado 3 % en peso de formulación acuosa de fluoralquilsilano, producida como se describe anteriormente según el Ejemplo 1 del documento DE 19955047.

**Ejemplo 3**

20 Se produjo un cuerpo de ensayo de mortero como se describe anteriormente. Antes de la adición se dispersó en el agua de amasado 3 % en peso de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroctiltrióxidosilano.

**Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)**

Se produjo un cuerpo de ensayo de mortero como se describe anteriormente. Antes de la adición se dispersó en el agua de amasado 2 % en peso de una emulsión o/w que contenía 50 % en peso de un octiltrióxidosilano.

Valoración

25 Propiedades "easy-to-clean":

30 Sobre la superficie de los cuerpos de ensayo de mortero endurecidos (no en el lado del encofrado) se aplicó respectivamente una gota (aproximadamente 0,5 ml) de los agentes de ensuciamiento café (solo, azucarado, frío), cola, vino tinto, así como aceite de oliva. Tras 1 hora de tiempo de acción a 25°C se secó la superficie con un paño suave y se aplicó agua completamente desalinizada durante 3 minutos. Finalmente se secó el agua con un paño suave y se valoró visualmente la suciedad de la superficie tras secado. En este caso, 5 significa que no es visible ningún ensuciamiento, 4 significa que los ensuciamientos son ligeramente visibles, 3 significa que los ensuciamientos son visibles, 2 significa que los ensuciamientos son claramente visibles y 1 significa que los ensuciamientos son visibles en gran medida. Se puede hablar de buenas propiedades "easy-to-clean" solo si se obtiene una clara mejora frente a una muestra comparativa no tratada. Se puede hablar de muy buenas propiedades "easy-to-clean" si los 3 agentes de ensuciamiento acuosos (café, cola, vino tinto) han obtenido respectivamente un 4 o un 5 y simultáneamente el aceite de oliva ha obtenido una clara mejora frente a una muestra comparativa no tratada. En la Tabla 1 se representan los resultados del ensayo de ensuciamiento.

35

Tabla 1: resultados del ensayo de ensuciamiento

Ejemplo	Ensuciamiento con café (azucarado)	Ensuciamiento con cola	Ensuciamiento con vino tinto	Ensuciamiento con aceite de oliva
1	1	5	1	1
2	3	4	3	3
3	4	5	4	4
4	2	4	1	1

5 Se evidencia que, según la anterior definición, con la mezcla del Ejemplo 3 según la invención se obtienen muy buenas propiedades "easy-to-clean" y con la mezcla del Ejemplo 2 según la invención se obtienen aún buenas propiedades "easy-to-clean". Por el contrario, la mezcla comparativa 4, que contiene exclusivamente alquilsilano exento de flúor, no muestra una mejora de las propiedades de limpieza.

REIVINDICACIONES

1.- Una mezcla de fraguado hidráulico que comprende:

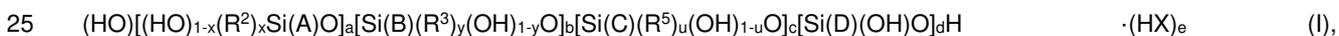
- 5 a) 6 a 25 % en peso de cemento,  
 b) 50 a 90 % en peso de al menos un árido, siendo el grano máximo de 8 a 63 mm y/o 5 mm en el caso de arena, y  
 c) 0,01 a 8 % en peso de al menos un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo seleccionado a partir de la serie de silanos sustituidos con fluoralquilo y siloxanos sustituidos con fluoralquilo monoméricos, o mezclas de estos,  
 10 d) 0,01 a 2 % en peso de fluidificantes, seleccionados a partir de la serie de éteres de policarboxilato (PCEs), metacrilatos de polimetilo, sulfonatos de lignina y sulfonatos de naftalina-formaldehído, y/o  
 e) 0,01 a 1 % en peso de al menos otro adyuvante seleccionado a partir de la serie adyuvantes de dispersión, agentes humectantes, antiespumantes, agentes porógenos, retardadores, aceleradores y reductores de agua.

15 2.- Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que el cemento se selecciona a partir de la serie de cementos Portland, cementos de composite, cementos con proporciones de puzolanas y cementos de alto horno.

3.- Mezcla según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el árido se selecciona a partir de la serie de agregados, arenas, gravas, esquirlas, pórfidos, harina de cuarzo, harina de cal, harina de roca, cenizas volantes, microsílíce y otros aditivos silicáticos o mezclas de estos, seleccionándose de modo especialmente preferente un agregado con grano máximo de 32 mm y/o arena con grano máximo de 5 mm.

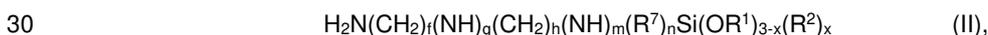
20 4.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el compuesto de silicio sustituido con fluororganilo se selecciona a partir de la serie

(i) de compuestos que se derivan de las Fórmulas generales I, II, III, IV y/o V y pueden presentar elementos estructurales reticulantes, que forman estructuras en forma de cadenas, cíclicas, reticuladas y/o reticuladas espacialmente, correspondiendo al menos una estructura en forma idealizada a la Fórmula general I



derivándose los elementos estructurales en la Fórmula I de alcoxisilano de las Fórmulas generales II, III, IV y/o V, y

- correspondiendo A a un resto aminoalquilo  $H_2N(CH_2)_f(NH)_g(CH_2)_h(NH)_m(R^7)_n-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general II,



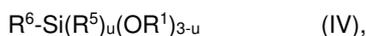
siendo f un número entero entre 0 y 6, con g=0 si f=0 y g=1 si f>0, h un número entero entre 0 y 6, x=0 o 1, m=0 o 1 y n=0 o 1, con n+m=0 o 2 en la Fórmula II, y siendo  $R^7$  un grupo alquilo bivalente lineal, ramificado o cíclico con 1 a 16 átomos de C,

35 - correspondiendo B a un resto fluoralquilo  $R^4-Y-(CH_2)_k-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general III,



40 significando  $R^4$  un grupo alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 9 átomos de C o un grupo arilo mono-, oligo- o perfluorado, Y un grupo  $CH_2$ , O o S,  $R^3$  un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o un grupo arilo, k=0, 1 o 2 e y=0 o 1 en la Fórmula III y/o VI, siendo preferentemente  $R^4 = F_3C(CF_2)_r-$ , con r=0 a 18, preferentemente r=5, con Y un grupo  $CH_2$  u O, y preferentemente k=1 con Y =  $-CH_2-$ ,

- correspondiendo C a un resto alquilo  $R^5-$  en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general IV,



siendo  $R^5$  un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, en especial metilo y u=0 o 1 en la Fórmula IV,

- correspondiendo D a un resto alquilo R<sup>6</sup>- en el elemento estructural, derivado de la Fórmula general IV,



5 significando R<sup>6</sup> en las fórmulas citadas anteriormente un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, y

10 significando R<sup>1</sup> en las Fórmulas II, III, IV, V y/o VI, independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o un grupo arilo, siendo R<sup>1</sup> preferentemente, de modo independiente, metilo, etilo o propilo; correspondiendo R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y/o R<sup>5</sup> en las fórmulas citadas anteriormente, de modo independiente, a un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, preferentemente, de modo independiente entre sí, metilo o etilo, y

- representando HX en la Fórmula (I) un ácido, siendo X un resto ácido inorgánico u orgánico, con x, y y u, independientemente entre sí, igual a 0 o 1 y siendo a, b, c, d y e, independientemente entre sí, números enteros con a ≥ 0, b ≥ 0, c ≥ 0, d ≥ 0, e ≥ 0 y siendo (a+b+c+d) ≥ 2, preferentemente (a+b+c+d) ≥ 4, de modo especialmente preferente (a+b+c+d) ≥ 10, a modo de ejemplo con X cloruro, nitrato, formiato o acetato,

15 o

20 (ii) donde los organosiloxanos cocondensados o cocondensados en bloques o mezclas de estos son derivados de al menos dos de los alcoxisilanos de las Fórmulas generales II, III, IV y V citados anteriormente, preferentemente en proporción molar de las Fórmulas II y III 1: ≤ 3,5, o también con a, b, c y d en mol de alcoxisilanos de las Fórmulas II, III, IV y V con una proporción molar de 0,1 ≤ [a/b+c+d], en especial 0,25 ≤ [a/b+c+d] ≤ 6000, preferentemente 1 ≤ [a/b+c+d] ≤ 3 con a > 0, b > 0, c ≥ 0 y d ≥ 0,

o

(iii) de compuestos de silicio sustituidos con fluororganilo monoméricos de la Fórmula general VI



25 teniendo R<sup>4</sup>, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, k e y el significado indicado anteriormente, preferentemente tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctiltrimetoxisilano, así como tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctiltriethoxisilano,

y/o mezclas de varios compuestos monoméricos de la Fórmula general VI.

30 5.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el compuesto de silicio sustituido con fluororganilo se presenta como compuesto monomérico líquido o en disolución o como dispersión o emulsión acuosa o como preparado pastoso, o bien cremoso, preferentemente como dispersión o emulsión acuosa de un silano y/o siloxano sustituido con fluororganilo con un contenido en principio activo de silano y/o siloxano sustituido con fluororganilo de 2,5 a 90 % en peso.

35 6.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la mezcla comprende 1 a 20 % en peso de agua.

7.- Procedimiento para la producción de una mezcla según la reivindicación 6, caracterizado por que se combina con agua una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5 y se mezcla en un aparato mezclador.

8.- Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una mezcla producida según la reivindicación 7 para la producción de materias, en especial componentes, productos de hormigón o cuerpos moldeados.

40 9.- Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una mezcla producida según la reivindicación 7 para la producción de hormigón decorativo.

45 10.- Empleo de un compuesto de silicio sustituido con fluororganilo para la modificación másica de una mezcla de fraguado hidráulico para la producción de materias con propiedades "easy-to-clean", seleccionándose el compuesto de silicio sustituido con fluororganilo a partir de la serie de silanos sustituidos con fluralquilo y siloxanos sustituidos con fluralquilo monoméricos o mezclas de estos,

## ES 2 806 128 T3

- que contiene 6 a 25 % en peso de cemento,

- 50 a 90 % en peso de al menos un árido, siendo el grano máximo de 8 a 63 mm y/o 5 mm en el caso de arena, así como opcionalmente 1 a 20 % en peso de agua y/o

5 - 0,01 a 2 % en peso de fluidificante, seleccionado a partir de la serie de éteres de policarboxilato (PCEs), metacrilatos de polimetilo, sulfonatos de lignina y sulfonatos de naftalina-formaldehído y/o

- 0,01 a 1 % en peso de al menos otro adyuvante seleccionado a partir de la serie de adyuvantes de dispersión, agentes humectantes, antiespumantes, agentes porógenos, retardadores, aceleradores y reductores de agua.

11.- Materias, en especial componentes, productos de hormigón o cuerpos moldeados producidos bajo empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una mezcla producida según la reivindicación 7.

10