



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0708240-1 A2**

(22) Data de Depósito: 30/01/2007
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 16/08 2006.01
C04B 20/10 2006.01
C04B 28/02 2006.01

(54) Título: **MISTURAS DE MATERIAI DE CONSTRUÇÃO ADITIVOS COMPREENDENDO MICROPARTÍCULAS COM ENVOLTÓRIOS APOLARES**

(30) Prioridade Unionista: 23/02/2006 DE 10 2006 008 967.7

(73) Titular(es): Evonik Röhm GMBH

(72) Inventor(es): Gerd Lohden, Holger Kautz, Jan Hendrik Schattka

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007050895 de 30/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/096231 de 30/08/2007

(57) Resumo: MISTURAS DE MATERIAL DE CONSTRUÇÃO ADITIVO COMPREENDENDO MICROPARTÍCULAS COM ENVOLTÓRIOS APOLARES. A presente invenção refere-se ao uso de micropartículas poliméricas com envoltórios polares em misturas de material de construção de assentamento hidráulico, para melhorar sua resistência ao congelamento e/ou resistência ao congelamento/decongelamento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MISTURAS DE MATERIAL DE CONSTRUÇÃO ADITIVO COMPREENDENDO MICROPARTÍCULAS COM ENVOLTÓRIOS APOLARES**".

A presente invenção refere-se ao uso de micropartículas poliméricas em misturas de material de construção de assentamento hidráulico para fins de intensificação de sua resistência e durabilidade ao congelamento/descongelamento cíclico.

Fatores decisivos que afetam a resistência do concreto para congelado e para congelamento/descongelamento cíclicos sob exposição simultânea a agentes de descongelamento são a impenetrabilidade de sua microestrutura, uma determinada resistência da matriz e a presença de uma determinada microestrutura porosa. A microestrutura de um concreto cimento-ligado é atravessada por poros capilares (raio: 2 μ m - 2 mm) e poros de gel (raio: 2 - 50 nm). A água presente nesses poros difere, quanto a seu estado, como uma função do diâmetro de poro. Enquanto que a água nos poros capilares retém suas propriedades usuais, aquela nos poros de gel é classificada como água condensada (mesoporos: 50 nm) e água na superfície ligado de modo adsorvente (microporos: 2 nm), os pontos de congelamento da qual pode, por exemplo, estar bem abaixo de -50°C [M. J. Setzer, Interaction of water with hardened cement paste, Ceramic Transactions 16 (1991) 415-39]. Conseqüentemente, mesmo quando o concreto é esfriado para baixas temperaturas, um pouco de água nos poros permanece não congelada (água metastável). Para uma determinada temperatura, contudo, a pressão de vapor sobre o gelo é menor do que aquela sobre a água. Uma vez que o gelo e água metastável estão presentes um ao longo do outro simultaneamente, um gradiente de pressão de vapor se desenvolve, o qual leva à difusão da água ainda líquida para o gelo e à formação de gelo sobre a referida água, resultando em remoção de água dos poros menores ou acúmulo de gelo nos poros maiores. Essa redistribuição de água como um resultado de resfriamento ocorre em cada sistema de poro e é criticamente dependente do tipo de distribuição de poro.

A introdução artificial de poros-ar microfinos no concreto, conse

qüentemente, dá origem primariamente àquilo que é denominado espaços de expansão para expansão de gelo e água-gelo. Dentro desses poros, a água congelada pode expandir ou a pressão interna e tensões do gelo e água-gelo podem ser absorvidas sem formação de microrrachaduras e, conseqüentemente, sem dano por congelamento ao concreto. A forma fundamental pela qual tais sistemas de poro-ar atuam foi descrita, com relação ao mecanismo de dano por congelamento ao concreto, em um grande número de revisões [Schulson, Erland M. (1998) Ice damage to concrete. CRREL Special Report 98-6; S. Chatterji, Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents, Cement & Concrete Composites 25 (2003) 759-65; G. W. Scherer, J. Chen & J. Valenza, Methods for protecting concrete from freeze damage, Patente US 6.485.560 B1 (2002); M. Pigeon, B. Zuber & J. Marchand, Freeze/thaw resistance, Advanced Concrete Technology 2 (2003) 11/1-11/17; B. Erlin & B. Mather, A new process by which cyclic freezing can damage concrete - the Erlin/Mather effect, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1407-11].

Uma pré-condição para resistência aperfeiçoada do concreto quando de exposição ao ciclo de congelamento e descongelamento é que a distância de cada ponto no cimento endurecido para o próximo poro de ar artificial não excede a um valor definido. Essa distância é também referida como o "Fator de espaçamento de Powers" [T. C. Powers, The air requirement of frost-resistant concrete, Proceedings of the Highway Research Board 29 (1949) 184-202]. Testes de laboratório mostraram que exceder o "fator de espaçamento de Powers" crítico de 500 μm leva a dano ao concreto no ciclo de congelamento e descongelamento. De forma a obter isso com um teor limitado de poro-ar, o diâmetro dos poros-ar artificialmente introduzidos deve, portanto, ser menor do que 200 - 300 μm [K. Snyder, K. Natesaiyer & K. Hover, The stereological and statistical properties of entrained air voids in concrete: A mathematical basis for air void systems characterization, Materials Science of Concrete VI (2001) 129-214].

A formação de um sistema de poro-ar artificial depende criticamente da composição e da conformidade dos agregados, do tipo e quanti-

dade do cimento, da consistência do concreto, do misturador usado, do tempo de mistura e da temperatura, mas também da natureza e quantidade do agente que forma os poros de ar, o retentor de ar. Embora esses fatores de influência possam ser controlados se consideração é tomada com relação às

5 normas de produção apropriadas, eles podem, todavia, ter uma multiplicidade de efeitos adversos indesejados resultando, por fim, no teor de ar do concreto estando acima ou abaixo do nível desejado e, conseqüentemente, afetando adversamente a resistência ou a resistência ao congelamento do concreto.

10 Poros-ar artificiais desse tipo não podem ser medidos diretamente; antes, o ar encerrado pela mistura é estabilizado com a adição dos retentores de ar antes mencionados [L. Du & K. J. Folliard, Mechanism of air entrainment in concrete, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1463-71]. Retentores de ar convencionais são principalmente de estrutura semelhante

15 a tensoativo e decompõem o ar introduzido pela mistura em pequenas bolhas de ar tendo um diâmetro tão próximo quanto possível de menos de 300 μm e estabilizam as mesmas na microestrutura de concreto úmido. Uma distinção é feita aqui entre dois tipos.

Um tipo - por exemplo, oleato de sódio, o sal de sódio de ácido

20 abiético ou resina Vinsol, um extrato de raízes de pinho - reage com o hidróxido de cálcio da solução de poro na pasta de cimento e é precipitado como sal de cálcio insolúvel. Esses sais hidrofóbicos reduzem a tensão de superfície da água e coletam na interface entre a partícula de cimento, ar e água. Eles estabilizam as microbolhas e são, portanto, encontrados nas superfícies

25 desses poros-ar no concreto à medida que ele endurece.

O outro tipo - por exemplo, lauril sulfato de sódio (SDS) ou dodecifenil-sulfonato de sódio - reage com o hidróxido de cálcio para formar sais de cálcio os quais, em contraste, são solúveis, mas os quais exibem um comportamento de solução anormal. Abaixo de uma determinada temperatura crítica, a solubilidade desses tensoativos é muito baixa enquanto que,

30 acima dessa temperatura, sua solubilidade é muito boa. Como um resultado de acúmulo preferencial no limite ar/água, eles reduzem, da mesma forma, a

tensão de superfície, assim, estabilizam as microbolhas e são, de preferência, encontrados nas superfícies desses poros-ar no concreto endurecido.

O uso desses retentores de ar da técnica anterior está acompanhado por uma série de problemas [L. Du & K. J. Folliard, Mechanism of air
5 entrainment in concrete, Cement & Concrete Research 35 (2005) 1463-71]. Por exemplo, tempos de mistura prolongados, diferentes velocidades do misturador e seqüências de medição alteradas no caso de concretos em mistura pronta resultam na expulsão do ar estabilizado (nos poros de ar).

O transporte de concretos com tempos de transporte prolonga-
10 dos, pobre controle de temperatura e diferente equipamento de bombeamento e transporte e também a introdução desses concretos em conjunto com subsequente processamento alterado, solavancos e condições de temperatura, pode produzir uma alteração significativa no teor de poro-ar ajustado de antemão. No pior caso, isso pode significar que um concreto não se conforma
15 mais aos valores limites requeridos de uma determinada classe de exposição e, portanto, se tornou inutilizável [EN 206-1 (2000), Concreto - Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade].

A quantidade de substâncias finas no concreto (por exemplo, cimento com um teor de álcali diferente, adições tais como cinzas, pó de síli-
20 ca ou adições de colorantes), da mesma forma, afetam adversamente a retenção de ar. Podem existir também interações com aperfeiçoadores de fluxo que têm uma ação desespumante e, conseqüentemente, expõem os poros de ar, mas também podem introduzir os mesmos de uma maneira descontrolada.

25 Todas essas influências as quais complicam a produção de concreto resistente ao congelamento podem ser evitadas se, ao invés do sistema de poro-ar requerido ser gerado por meio dos retentores de ar acima mencionados com estrutura semelhante a tensoativo, o teor de ar é mantido através da mistura ou medição sólida de micropartículas poliméricas (micro-
30 esferas ocas) [H. Sommer, A new method of making concrete resistant to frost and de-icing salts, Betonwerk & Fertigteiltechnik 9 (1978) 476-84]. Uma vez que as micropartículas geralmente têm tamanhos de partícula de menos

de 100 μm , elas também podem ser distribuídas mais fina e uniformemente na microestrutura do concreto do que poros-ar artificialmente introduzidos. Conseqüentemente, mesmo pequenas quantidades são o bastante para resistência suficiente do concreto ao ciclo de congelamento e descongelamento.

O uso de micropartículas poliméricas desse tipo para melhorar a resistência ao congelamento e durabilidade ao congelamento/ descongelamento cíclicos do concreto já é conhecido da técnica anterior [cf. DE 2229094 A1, US 4.057.526 B1, US 4.082.562 B1, DE 3026719 A1]. As micropartículas descritas nos mesmos são notáveis pelo fato de que elas possuem um vazio o qual é menor do que 200 μm (diâmetro) e que esse núcleo oco é composto de ar (ou uma substância gasosa). Isso, da mesma forma, inclui micropartículas porosas na escala de 100 μm as quais podem possuir uma multiplicidade de vazios e/ou poros relativamente pequenos.

Com o uso de micropartículas ocas para retenção de ar artificial em concreto, dois fatores provaram ser desvantajosos para a implementação dessa tecnologia no mercado. Doses relativamente altas são requeridas de forma a obter resistência satisfatória do concreto aos ciclos de congelamento e descongelamento. O objetivo sobre o qual a presente invenção está baseada foi, portanto, aquele de proporcionar um meio para melhorar a resistência ao congelamento e durabilidade ao congelamento/descongelamento cíclicos para misturas de material de construção de assentamento hidráulico que desenvolvem sua atividade total mesmo em doses relativamente baixas. O objetivo foi obtido através do uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio em misturas de material de construção de assentamento hidráulico, caracterizado pelo fato de que o envoltório das micropartículas é composto de mais de 99% em peso de monômeros tendo uma solubilidade em água de menos de 10^{-1} mols/l.

A menos que de outro modo indicado, as solubilidades referidas na presente especificação são sempre aquelas em água a 20°C.

Como um resultado do uso predominante de monômeros com solubilidade muito pobre em água, micropartículas são obtidas as quais têm

uma superfície muito não polar.

Surpreendentemente, descobriu-se que, através do uso de tais micropartículas, é possível obter atividade extremamente boa no contexto de aumentar a resistência com relação ao congelamento e ciclos de congelamento/descongelamento. O efeito é significativamente melhor do que se usar partículas tendo uma superfície mais polar.

Como uma explicação desse efeito inesperado - sem qualquer intenção de que essa teoria restrinja o escopo da invenção - admite-se que micropartículas desse tipo com uma superfície não polar exibem pobre fixação à mistura de material de construção. Como um resultado disso, é possível que poros capilares se formem na interface entre micropartículas e a matriz de material de construção, esses poros contribuindo para um aumento na resistência ao congelamento e congelamento/descongelamento cíclicos.

O envoltório é composto, de acordo com a invenção, de mais de 99% em peso de monômeros tendo uma solubilidade em água de menos de 10^{-1} mols/l. O envoltório é, de preferência, composto de mais de 99,5% em peso de tais monômeros. Com preferência particular, o envoltório é composto exclusivamente de tais monômeros.

Uma vez que o efeito da invenção do envoltório não polar está, evidentemente, relacionado à superfície não polar, é suficiente se, no caso de uma estrutura com múltiplos envoltórios da micropartícula, o envoltório mais externo satisfaz a condição de ser composto de mais de 99% em peso de monômeros tendo uma solubilidade em água de menos de 10^{-1} mols/l. Nesse caso, bem como uma composição monomérica com 99,5% desses monômeros é preferida e o uso exclusivo desses monômeros no envoltório mais externo é particularmente preferido.

O envoltório, onde apropriado o envoltório externo, é de preferência composto de estireno.

Em uma outra modalidade preferida da invenção, o envoltório, onde apropriado o envoltório externo, é composto de estireno e/ou n-hexil (met)acrilato e/ou n-butil (met)acrilato e/ou isobutil (met)acrilato e/ou propil (met)acrilato e/ou etil metacrilato e/ou etilhexil (met)acrilato.

A notação (met)acrilato aqui denota não apenas metacrilato, tal como metil metacrilato, etil metacrilato, etc., mas também acrilato, tal como metil acrilato, etil acrilato, etc., e também misturas de ambos.

5 As micropartículas da invenção podem ser preparadas, preferivelmente, através de polimerização em emulsão e têm, de preferência, um tamanho médio de partícula de 100 a 5000 nm; de preferência, um tamanho médio de partícula de 200 a 2000 nm. Preferência máxima é dada a tamanhos médios de partícula de 250 a 1000 nm.

10 O tamanho médio de partícula é determinado, por exemplo, contando uma quantidade estatisticamente significativa de partículas, empregando micrografia por transmissão de elétrons.

No caso de preparação através de polimerização em emulsão, as micropartículas são obtidas na forma de uma dispersão aquosa. Consequentemente, a adição das micropartículas à mistura de material de construção, da mesma forma, ocorre, de preferência, dessa forma.

15 Durante preparação e na dispersão, os vazios nas micropartículas são cheios de água. As partículas desenvolvem seu efeito de elevação da resistência ao congelamento e resistência a ciclos de congelamento/ descongelamento na mistura de material de construção através de reliquefação, pelo menos parcialmente, da água durante e após o endurecimento da mistura de material de construção proporcionando, correspondentemente, esferas ocas cheias de gás ou cheias de ar estão presentes.

25 De acordo com uma modalidade preferida, as micropartículas usadas são compostas de partículas poliméricas as quais possuem um núcleo (A) e pelo menos um envoltório (B), as partículas poliméricas com núcleo/envoltório tendo sido intumescidas por meio de uma base.

30 O núcleo (A) da partícula contém um ou mais monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados (derivado) os quais permitem intumescimento do núcleo; esses monômeros são, de preferência, selecionados do grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido crotônico e misturas dos mesmos. Ácido acrílico e ácido metacrílico são particularmente preferidos.

O envoltório - onde apropriado, o envoltório mais externo - B compreende, de acordo com a invenção, os monômeros estabelecidos.

Onde as micropartículas são construídas como partículas com múltiplos envoltórios ou como matrizes de gradiente, não existem restrições
5 particulares nos monômeros usados entre o núcleo e o envoltório mais externo.

A preparação dessas micropartículas poliméricas através de polimerização em emulsão e seu intumescimento por meio de bases tais como hidróxidos de metal alcalino ou álcali e também amônia ou uma amina são,
10 da mesma forma, descritos nas patentes Européias EP 22 633 B1, EP 735 29 B1 e EP 188 325 B1.

O teor de polímero das micropartículas usadas pode estar situado, como uma função do diâmetro e do teor de água, a 2% a 98% em peso (peso do polímero com relação ao peso total da partícula cheia de água).

15 Teores de polímero de 2% a 60% em peso são preferidos, teores de polímero de 2% a 40% em peso são particularmente preferidos.

Dentro do escopo da presente invenção, é totalmente possível adicionar as micropartículas cheias de água diretamente como um sólido à mistura de material de construção. Para essa finalidade, as micropartículas -
20 conforme descrito acima - são coaguladas e isoladas da dispersão aquosa através de métodos padrão (por exemplo, filtração, centrifugação, sedimentação e decantação) e as partículas são subsequenteiramente secas.

As micropartículas cheias de água são adicionadas à mistura de material de construção em uma quantidade preferida de 0,01% a 5% em volume, em particular 0,1% a 0,5% em volume. A mistura de material de construção na forma, por exemplo, de concreto ou argamassa, pode, nesse caso, incluir os aglutinantes de assentamento hidráulico comuns, tais como cimento, cal, gesso ou anidrita, por exemplo.

Uma vantagem substancial através do uso de micropartículas
30 cheias de água é que apenas uma quantidade extremamente pequena de água é introduzida no concreto. Como um resultado, resistências compressivas significativamente aperfeiçoadas são obteníveis no concreto. Essas es-

tão cerca de 25%-50% acima das resistências compressivas do concreto obtido com retenção de ar convencional. Conseqüentemente, é possível obter classes de resistência as quais, de outro modo, podem ser ajustadas apenas por meio de um valor substancialmente menor de água/cimento (valor de a/c). Baixos valores de a/c, contudo, por sua vez, restringem significativamente as propriedades de processamento do concreto em determinadas circunstâncias.

Além disso, maiores resistências compressivas tornam possível reduzir o teor de cimento do concreto que é necessário para que a resistência se desenvolva e, conseqüentemente, podem significar uma redução no preço por m³ de concreto.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio em misturas de material de construção de assentamento hidráulico, caracterizado pelo fato de que as micropartículas são compostas de mais de 99% em peso de monômeros tendo uma solubilidade em água de menos de 10^{-1} mols/l.
2. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio em misturas de material de construção de assentamento hidráulico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o envoltório das micropartículas é composto exclusivamente de monômeros tendo uma solubilidade em água de menos de 10^{-1} mols/l.
3. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o envoltório externo contém estireno.
4. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o envoltório externo contém estireno e/ou n-hexil (met)acrilato e/ou n-butil (met)acrilato e/ou isobutil (met)acrilato e/ou propil (met)acrilato e/ou etil metacrilato e/ou etilhexil (met)acrilato.
5. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as micropartículas são compostas de partículas poliméricas as quais compreendem um núcleo polimérico (A), o qual é intumescido por meio de uma base aquosa e contém um ou mais monômeros de ácido carboxílico insaturado (derivado) e um envoltório polimérico (B), o qual é composto predominantemente de monômeros não-iônicos etilenicamente insaturados.
6. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que os monômeros de ácido carboxílico insaturado (derivado) são selecionados do grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido crotônico.
7. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de

acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as micropartículas têm um teor de polímero de 2% a 98% em peso.

8. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as micropartículas têm um tamanho médio de partícula de 100 a 5000 nm.

9. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as micropartículas têm um tamanho médio de partícula de 200 a 2000 nm.

10. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que as micropartículas têm um tamanho médio de partícula de 250 a 1000 nm.

11. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as micropartículas são usadas em uma quantidade de 0,01% a 5% em volume, baseado na mistura de material de construção.

12. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que as micropartículas são usadas em uma quantidade de 0,1% a 0,5% em volume, baseado na mistura de material de construção.

13. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as misturas de material de construção são compostas de um aglutinante selecionado do grupo de cimento, cal, gesso e anidrita.

14. Uso de micropartículas poliméricas contendo um vazio de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as misturas de material de construção são concreto ou argamassa.

PI 0708240 -1

PCT/EP2007/090895

RESUMO

Patente de Invenção: "MISTURAS DE MATERIAL DE CONSTRUÇÃO ADITIVO COMPREENDENDO MICROPARTÍCULAS COM ENVOLTÓRIOS APOLARES".

5

A presente invenção refere-se ao uso de micropartículas poliméricas com envoltórios polares em misturas de material de construção de assentamento hidráulico, para melhorar sua resistência ao congelamento e/ou resistência ao congelamento/decongelamento.