



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 285 317**

⑤1 Int. Cl.:
C04B 41/71 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **04018320 .4**

⑧6 Fecha de presentación : **03.08.2004**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1518846**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

⑤4 Título: **Cuerpos moldeados de hormigón con un alto brillo, procedimiento para su producción y su utilización.**

③0 Prioridad: **22.09.2003 DE 103 43 726**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

⑦3 Titular/es: **Celanese Emulsions GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE

⑦2 Inventor/es: **Apitz, Gregor;**
Machnik, Helga;
Kremer, Hans Walter;
Krieger, Stephan y
Knell, Klaudia

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Cuerpos moldeados de hormigón con un alto brillo, procedimiento para su producción y su utilización.

5 El presente invento se refiere a la producción de revestimientos transparentes brillantes sobre cuerpos moldeados de hormigón, así como a la utilización de los cuerpos moldeados como materiales de construcción.

10 En el caso de la producción de cuerpos moldeados de hormigón, tales como tejas de hormigón, una masa pastosa de mortero, después de la conformación, por regla general en la mayoría de los casos antes del endurecimiento o respectivamente del fraguado, se reviste con una pintura o con un barniz para la protección contra eflorescencias de cal y para la consecución de efectos decorativos. El endurecimiento o respectivamente el fraguado subsiguiente de los cuerpos moldeados de hormigón se efectúa entonces conjuntamente con la desecación del revestimiento a temperaturas elevadas, en el caso de tejas de hormigón a unas temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 40 y 100°C. Puesto que resultan eflorescencias de cal ya al fraguar el cemento, es importante aplicar el revestimiento 15 como una protección contra la eflorescencia ya sobre el hormigón que todavía no se ha endurecido, que se designa como hormigón verde. Después del endurecimiento o respectivamente del fraguado se puede efectuar eventualmente todavía un segundo revestimiento o revestimientos ulteriores con una pintura o con un barniz transparente, y en cada caso una subsiguiente desecación.

20 Para el revestimiento se pueden emplear sistemas de revestimiento tanto acuosos como también los que se basan en disolventes, empleándose por consideraciones ecológicas hoy en día de manera preferida los sistemas acuosos.

25 Si se utilizan revestimientos acuosos, que como agente aglutinante contienen típicamente una dispersión polimérica acuosa, para el revestimiento de tejas de hormigón, entonces mediante la elección adecuada de la dispersión polimérica se puede influir deliberadamente sobre las propiedades de estos sistemas de revestimiento (p.ej. la estabilidad, la protección contra la eflorescencia, la tendencia al recubrimiento con algas y el comportamiento de ensuciamiento).

30 La utilización de dispersiones sobre la base de ésteres de ácido (met)acrílico y/o de estireno para la producción de pinturas para tejas ya se conoce a partir del documento de solicitud de patente de la República Democrática Alemana DD-A 124.808.

En el documento de solicitud de patente europea EP-A-492.210 se describe la utilización de copolímeros selectos, que se derivan de determinados monómeros para la reducción de la tendencia al ensuciamiento de tejas de hormigón.

35 El documento EP-A-383.002 divulga unas tejas de hormigón, que se revisten con pinturas sobre la base de dispersiones de copolímeros de compuestos orgánicos de estaño, y que tienen sólo una pequeña tendencia al recubrimiento con algas.

40 En el documento EP-A-894.780 se describe la utilización de formulaciones endurecibles por radiaciones, para el revestimiento de cuerpos moldeados minerales, con el fin de mejorar, entre otras cosas, la protección contra la eflorescencia, lo que trae consigo la desventaja de un esfuerzo técnico elevado y de gastos elevados.

45 El documento de patente europea EP-B-754.663 describe un método para la producción de revestimientos resistentes contra fenómenos de eflorescencia sobre sustratos del tipo de cemento, en el que se aplica un revestimiento mediando utilización de un aglutinante de látex selecto, en común con un agente espumante, sobre un sustrato del tipo de cemento, y la espuma resultante se colapsa a continuación. El látex se prepara mediante una polimerización en emulsión, pasándose a emplear usuales agentes emulsionantes no iónicos, aniónicos o catiónicos. Como ejemplos de agentes emulsionantes aniónicos se enumeran alquil-sulfatos de metales alcalinos o de amonio, ácidos alquil-sulfónicos, ácidos alquil-fosfónicos, ácidos grasos y alquil-fenol-sulfatos y -fosfatos oxietilados.

50 Con el fin de disminuir las eflorescencias de cal, en el documento EP-A-469.295 se describe el revestimiento de ladrillos de hormigón con unas películas a base de copolímeros selectos, que contienen agentes emulsionantes selectos constituidos sobre la base de diaril-éteres sulfonados.

55 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-99/48841 describe la utilización de una carboxi-metil-celulosa como coloide protector para la preparación de dispersiones con una estabilidad suficiente y una buena protección contra la eflorescencia para el revestimiento de tejas. Las dispersiones se preparan mediante una polimerización en emulsión, pasándose a emplear usuales agentes emulsionantes no iónicos o iónicos. Como ejemplos de agentes emulsionantes aniónicos se enumeran sales de metales alcalinos o de amonio de alquil-, aril- o aralquil-sulfonatos, 60 -sulfatos, -fosfatos, o -fosfonatos, o compuestos con otros grupos extremos aniónicos.

En el documento de patente alemana DE-C-100.18.469 se divulga que, mediante una adición de soluciones de copolímeros de anhídrido de ácido maleico y estireno a dispersiones, se mejora la protección contra la eflorescencia de correspondientes pinturas en dispersión para tejas. Las dispersiones se preparan mediante una polimerización en emulsión, pasándose a emplear usuales agentes emulsionantes no iónicos o iónicos. Como ejemplos de agentes emulsionantes aniónicos se enumeran sales de metales alcalinos o de amonio de alquil-, aril- o aralquil-sulfonatos, 65 -sulfatos, -fosfatos, -fosfonatos, o compuestos con otros grupos extremos aniónicos.

ES 2 285 317 T3

Para dar color a cuerpos moldeados de hormigón, en particular a tejas de hormigón, se puede utilizar también una masa de revestimiento mineral aglutinada con cemento (una denominada una suspensión de cemento [en inglés “slurry”]). Ésta se compone esencialmente de cemento, agua y pigmentos así como eventualmente de arenas finísimas. Esta masa de revestimiento se reviste con un barniz transparente inmediatamente después de su aplicación sobre el cuerpo moldeado de hormigón y antes del endurecimiento o respectivamente del fraguado. El barniz tiene en este caso la misión de impedir eflorescencias de cal y de mejorar la estabilidad frente a la meteorización. El barniz transparente aplicado en el caso de este procedimiento influye fuertemente sobre el brillo del cuerpo moldeado de hormigón endurecido.

En el documento DE-C-39.32.573 se describen unas tejas, que se componen de un cuerpo de hormigón y de una segunda capa mineral, que contiene cemento, la cual se aplica por laminación o por extrusión. Como revestimiento se aplican en este documento revestimientos superficiales conocidos a base de una dispersión de un material sintético con pigmentos para materiales de carga y aditivos.

El documento de solicitud de patente británica GB-A-20.30.890 describe otro cuerpo moldeado de hormigón adicional, que se compone de un cuerpo de hormigón, de una segunda capa mineral, que contiene cemento, y de un revestimiento aplicado sobre ésta. El revestimiento descrito en el Ejemplo contiene cuarzo como material de carga.

A partir del documento de solicitud de patente alemana DE-A-198.12.143 se sabe ciertamente que se pueden utilizar agentes emulsionantes que contienen fosfatos en el caso de la preparación de dispersiones como agentes aglutinantes para pinturas de tejas. De este documento no se puede deducir, sin embargo, que estas dispersiones sean apropiadas también para la formulación de barnices transparentes. Las dispersiones descritas en ese documento contienen derivados de éteres de celulosa como coloides protectores. En el caso de tales dispersiones se ha de partir de una distribución más bien amplia de tamaños de partículas, de modo lo que un experto en la especialidad no hubiese empleado más bien a éstas como componente para la formulación de revestimientos transparentes.

Las pinturas o los barnices transparentes, sobre la base de dispersiones poliméricas acuosas, que se utilizan usualmente para el revestimiento de cuerpos moldeados de hormigón, conducen ciertamente a una suficiente protección contra la eflorescencia o a una tendencia aceptablemente baja al ensuciamiento, pero en el caso del revestimiento de masas teñidas de revestimiento minerales aglutinadas con cemento, después del endurecimiento y de la desecación del barniz transparente, conducen sólo a unas superficies muy mates.

Partiendo de este estado de la técnica, el presente invento está basado en la misión de poner a disposición un cuerpo moldeado de hormigón revestido, que se distinga por una buena protección contra la eflorescencia y por un brillo mejorado.

Otra misión adicional del presente invento consiste en la puesta a disposición de un procedimiento sencillo y rentable para la producción de cuerpos moldeados teñidos de hormigón, con un alto brillo y una pequeña tendencia a la eflorescencia.

Se encontró, por fin, sorprendentemente, que los cuerpos moldeados de hormigón revestidos con una suspensión de cemento para darles color, pueden ser provistos de un revestimiento a base de barnices selectos, y que en este caso se obtienen unas superficies brillantes de los cuerpos moldeados endurecidos de hormigón.

El presente invento se refiere a un cuerpo moldeado de hormigón, que está revestido con una masa de revestimiento mineral, aglutinada con cemento (suspensión de cemento) y con un barniz transparente, conteniendo el barniz transparente como agente aglutinante una dispersión polimérica acuosa, que contiene por lo menos un agente emulsionante aniónico con por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato.

Además, el invento se refiere a un procedimiento para la producción de los cuerpos moldeados de hormigón brillantes, tales como tejas de hormigón, anteriormente descritos, que comprende las medidas de:

- a) producción de un cuerpo moldeado a partir de una masa de moldeo mineral, aglutinada con cemento, que todavía no se ha endurecido,
- b) revestimiento de por lo menos una superficie del cuerpo moldeado producido en la etapa a) con una masa de revestimiento mineral, aglutinada con cemento (suspensión de cemento), eventualmente teñida,
- c) revestimiento de la(s) superficie(s), provistas(s) de una suspensión de cemento, de la masa de moldeo mineral, aglutinada con cemento, que todavía no se ha endurecido, con un barniz acuoso transparente que contiene una dispersión polimérica acuosa, que está estabilizada con agentes emulsionantes aniónicos que contienen por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato, como agente aglutinante, y
- d) endurecimiento del cuerpo moldeado y de las capas a base de una suspensión de cemento y de un barniz transparente, de una manera en sí conocida.

Los cuerpos moldeados de hormigón brillantes conformes al invento poseen adicionalmente también una buena protección contra eflorescencias de cal y una buena estabilidad frente a la meteorización.

ES 2 285 317 T3

Como cuerpos moldeados de hormigón entran en cuestión unas estructuras moldeadas a partir de hormigón y de hormigón celular (hormigón de gas), por ejemplo, planchas, tubos y en particular tejas. Los cuerpos moldeados de hormigón se pueden producir de una manera en sí conocida a base de un hormigón acabado de mezclar, por ejemplo mediante procedimientos de extrusión. Éstos adquieren de esta manera ya su forma definitiva.

Las suspensiones de cemento se preparan usualmente en un recipiente con sistema de agitación a partir de cemento, arena, agua y eventualmente de un pigmento y eventualmente de otros aditivos adicionales, tales como agentes licuadores o dispersiones, tal como se describe en el documento EP-A-1.114.806. La aplicación de la suspensión de cemento se efectúa con procedimientos conocidos de por sí. Por regla general, la suspensión de cemento se aplica mediante cepillos sobre los cuerpos moldeados de hormigón que todavía no se han fraguado.

El barniz acuoso se aplica asimismo según procedimientos en sí conocidos sobre el cuerpo moldeado de hormigón, que todavía no se ha fraguado y está revestido con una suspensión de cemento, inmediatamente después de la aplicación de la suspensión de cemento. Preferiblemente, la aplicación se efectúa mediante aplicación por atomización o proyección.

El barniz acuoso, empleado conforme al invento, es un barniz transparente acuoso (barniz claro). En este caso se trata de un barniz preferiblemente exento de pigmentos y/o de materiales de carga. Son posibles unas pequeñas proporciones de pigmentos y/o de materiales de carga, siempre y cuando que éstas no perjudiquen a la transparencia del barniz. Además, es posible el empleo de materiales de carga transparentes.

Los cuerpos moldeados de hormigón, producidos de esta manera, son endurecidos a continuación. Las temperaturas típicas de endurecimiento varían en el intervalo de 20 a 100°C, preferiblemente de 40 a 80°C. En este caso, tanto el cuerpo moldeado de hormigón como también el revestimiento transparente se endurecen a partir de una suspensión de cemento. Además, se seca el barniz transparente aplicado.

Las dispersiones utilizadas para la producción de los cuerpos moldeados de hormigón revestidos conformes al invento poseen típicamente una temperatura mínima de formación de películas situada en el intervalo de 0 a 80°C, preferiblemente en el intervalo de 0 a 50°C y en particular en el intervalo de 0 a 30°C, y se preparan mediante una polimerización en emulsión mediante utilización de agentes emulsionantes aniónicos con grupos fosfatos y/o fosfonatos. También es posible añadir una cantidad adicional de un agente emulsionante después de haberse terminado la polimerización.

Agentes emulsionantes que contienen grupos fosfatos, empleados de manera preferida, son ésteres del ácido fosfórico con alcoholes y fenoles (también en forma de mezclas a base de mono-, di- y tri-ésteres del ácido fosfórico), ésteres del ácido fosfórico con aductos a base de alcoholes o respectivamente (alquil)fenoles y óxido de etileno y/u óxido de propileno, y las sales de sodio, potasio y amonio de estos compuestos. Tales compuestos son obtenibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial [®]Berol 522 (una sal de potasio de ésteres alquílicos de ácido fosfórico), [®]Hostaphat 1306 (ésteres con ácido fosfórico de compuestos oligoetoxilados de alquilo) y [®]Berol 733 (sal de potasio de fosfatos de compuestos oligoetoxilados de alquifenoles).

Como agentes emulsionantes que contienen grupos fosfatos, se pueden emplear como agentes emulsionantes copolimerizables también ésteres insaturados etilénicamente del ácido fosfórico con hidrocarburos y los productos de neutralización con bases, que se derivan de éstos. Por supuesto que también se pueden utilizar mezclas de los agentes emulsionantes antes mencionados.

Como agentes emulsionantes aniónicos se adecuan especialmente alcohol-éter-fosfatos modificados copolimerizables con grupos fosfatos y/o fosfonatos, tales como Maxemul[®] 6106, 6112 y 6120 de la entidad Unichema, las sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos (alquil de C₈-C₁₂)-fosfónicos lineales (Hostaphat OPS, de Clariant), sales de metales alcalinos o de amonio de ésteres con ácido fosfórico de (alquil de C₁₀ - C₁₈)-poliglicol-éteres lineales o ramificados (Hostaphat K, de Clariant), alquilaril-poliglicol-éter-fosfatos (Berol 733), así como las sales de metales alcalinos o de amonio de mono- y di-ésteres de ácidos (alquil de C₁₀-C₁₈)-fosfónicos lineales o ramificados (Hostaphat C, de Clariant, Berol 521 y 522), así como todas las mezclas de los agentes emulsionantes antes mencionados.

El conjunto de agentes emulsionantes que se ha citado en último lugar, se emplea de una manera preferida conforme al invento.

Asimismo se emplean preferiblemente monoésteres del ácido fosfórico.

La dispersión polimérica acuosa debería contener 0,2 - 5% en peso, preferiblemente 0,4 - 3% en peso, y de manera especialmente preferida 0,5 - 2% en peso de los compuestos que contienen fósforo, empleados conforme al invento, referido a la cantidad de polímero en la dispersión, como agentes emulsionantes aniónicos.

Además de esto, la dispersión puede contener todavía otros agentes emulsionantes no iónicos o aniónicos adicionales.

Como agentes emulsionantes no iónicos se utilizan, por ejemplo, alquil-poliglicol-éteres tales como productos de etoxilación de alcohol laurílico, oleílico o estearílico, o de mezclas tales como alcohol graso de coco; alquil-fenol-

poliglicol-éteres, tales como los productos de etoxilación de octil- o nonil-fenol, diisopropil-fenol, triisopropil-fenol o de di- o tri-terc.-butil-fenol; o productos de etoxilación de poli(óxidos de propileno).

Como agentes emulsionantes aniónicos adicionales se pueden utilizar conjuntamente las sales de metales alcalinos o de amonio de alquil-, aril- o alquilaril-sulfonatos y -sulfatos, pudiéndose encontrar también unidades de oligo- o poli-(óxidos de etileno) entre el radical hidrocarbilo y el grupo aniónico. Ejemplos típicos son lauril-sulfato de sodio, undecilglicol-éter-sulfato de sodio, lauril-diglicol-sulfato de sodio, tetradecil-triglicol-sulfato de sodio, octil-fenol-glicol-éter-sulfato de sodio, dodecil-benceno-sulfonato de sodio, lauril-diglicol-sulfato de sodio, tri-terc.-butil-fenol-penta- u octa-glicol-sulfato de amonio. También es posible la utilización conjunta de diaril-éteres sulfonados de acuerdo con la fórmula I del documento EP-A-469.295.

Se emplean de manera preferida mezclas de agentes emulsionantes aniónicos, combinándose por lo menos un agente emulsionante que tiene un grupo fosfato y/o fosfonato, con otro agente emulsionante que tiene como grupo aniónico un grupo sulfato o sulfonato.

Se prefieren especialmente mezclas de agentes emulsionantes con por lo menos 10% en peso de un agente emulsionante con grupos fosfatos y/o fosfonatos, referido a la cantidad total del agente emulsionante empleado.

Para la estabilización de las dispersiones poliméricas acuosas, empleadas conforme al invento, se pueden emplear también adicionalmente coloides protectores, siempre y cuando que los diámetros de partículas de la dispersión polimérica no sean aumentados esencialmente con ello. Los típicos diámetros medios de partículas (valores de D_{50}) de las dispersiones poliméricas empleadas conforme al invento varían en la región de menor o igual que 200 nm, preferiblemente de menor o igual que 150 nm.

Coloides protectores adecuados son los poli(alcoholes vinílicos) y derivados de éteres de celulosa, conocidos para un experto en la especialidad y empleados usualmente, tales como los que se describen p.ej. en el documento WO-A-99/48.841, así como copolímeros que se basan en poli(vinil-pirrolidonas).

Las dispersiones poliméricas acuosas, empleadas para la producción de los cuerpos moldeados de hormigón conformes al invento, se obtienen mediante una polimerización en emulsión de monómeros insaturados etilénicamente, polimerizables por radicales, preferiblemente de mezclas de tales monómeros.

De manera preferida, en este caso se trata de mezclas de monómeros que contienen acrilatos y/o metacrilatos y/o compuestos vinil-aromáticos como monómeros principales, en particular de mezclas de monómeros con la siguiente composición:

i) de 85 a 99,8% en peso de ésteres de ácido acrílico con alcoholes de C_1 a C_{12} , ésteres de ácido metacrílico con alcoholes de C_1 a C_{12} , y/o monómeros vinil-aromáticos,

ii) de 0,2 a 5% en peso de monómeros estabilizadores, tales como ácidos carboxílicos copolimerizables, amidas de ácidos carboxílicos copolimerizables, fosfatos y/o fosfonatos copolimerizables, sulfatos copolimerizables y/o ácidos sulfónicos copolimerizables y sus sales, y

iii) de 0 a 10% en peso de otros monómeros.

Como monómeros i) se utilizan ésteres con los ácidos acrílico y metacrílico de monoalcoholes de C_1 a C_{12} tales como p.ej. acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, y/o monómeros vinil-aromáticos tales como p.ej. estireno o vinil-tolueno.

Preferiblemente, se utilizan las combinaciones, conocidas para un experto en la especialidad, de monómeros plastificantes, tales como p.ej. acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo, con monómeros endurecedores, tales como p.ej. metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo y estireno, de tal manera que la temperatura mínima de formación de películas (MFT) de la correspondiente dispersión está situada en el intervalo de 0 a 80°C, preferiblemente de 0 a 50°C, en particular en el intervalo de 0 a 30°C y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0 a 20°C.

Si se trabaja de acuerdo con el procedimiento de la polimerización en emulsión en múltiples etapas, entonces los monómeros endurecedores y plastificantes y la relación de masas de las etapas individuales de la polimerización se combinan preferiblemente de tal manera que la dispersión posea una temperatura mínima de formación de películas situada en el intervalo de 0 a 80°C, preferiblemente de 0 a 50°C, y que las correspondientes películas obtenidas a partir de las dispersiones posean, con un grosor de película de 100 μm , un alargamiento de rotura de >100%.

Como monómeros estabilizadores ii) se utilizan ácidos carboxílicos y amidas de ácidos carboxílicos copolimerizables, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, y/o sulfatos copolimerizables y/o sulfonatos copolimerizables, tales como eteno-sulfonato de sodio, (met)acrilatos de sulfo-alquilo p.ej. la sal de potasio de metacrilato de sulfopropilo (= SPM® de la entidad Raschig), sulfo-alquil(met)acrilamidas, p.ej. la sal de sodio del ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico (= AMPS® de la entidad Lubrizol).

ES 2 285 317 T3

Además, como monómero ii) se pueden emplear fosfatos y/o fosfonatos modificados con grupos polimerizables por radicales. Ejemplos de ellos son un vinil-fosfonato o los antes mencionados alcohol-éter-fosfatos modificados para ser copolimerizables con grupos fosfato y/o fosfonato.

5 Como otros monómeros iii) adicionales se pueden utilizar monómeros que contienen grupos ceto, tales como monómeros que contienen grupos acetoacetoxi, p.ej. metacrilato de acetoacetoxi-etilo, metacrilato de acetoacetoxi-butilo, acrilamido-metil-acetil-acetona y ésteres vinílicos de ácido acetoacético y derivados polimerizables de la diacetona, tales como diacetona-acrilamida y diacetona-metacrilamida.

10 Por lo demás, como monómeros iii) se pueden utilizar (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilatos de glicidilo, alcoxi-vinil-silanos, (met)acrilofloxi-alquilo-silanos, (met)acrilofloxi-alquilo-fosfatos, y derivados polimerizables de etilen-urea, tales como N-(β -(met)acriloxietil)-N,N'-etilen-urea y N-(β -acrilamidoetil)-N,N'-etilen-urea.

15 A fin de mejorar el comportamiento de ensuciamiento, ciertas dispersiones, que como otros monómeros iii) adicionales contienen monómeros con grupos ceto, se pueden mezclar con hidrazidas de ácidos carboxílicos polifuncionales, que contienen por lo menos dos grupos hidrazido, tales como, por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico y una polihidrazida de un poli(ácido acrílico).

20 Preferiblemente, se utiliza una relación equimolar de los grupos hidrazido a los grupos ceto.

La polimerización de las dispersiones poliméricas acuosas, utilizadas en el procedimiento conforme al invento, se lleva a cabo según los procedimientos habituales de la polimerización en emulsión, emulsionando los monómeros en fase acuosa en presencia de agentes emulsionantes, agentes iniciadores y/o del coloide protector, y polimerizando a unas temperaturas de típicamente 50 a 95°C.

25 La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo según los procedimientos habituales, conocidos para un experto en la especialidad, tales como procedimientos discontinuos (por tandas), procedimientos con dosificación de los monómeros o procedimientos de afluencia de emulsiones.

30 Preferiblemente, se trabaja según el procedimiento de afluencia de una emulsión, en el que se polimeriza previamente una pequeña cantidad de los monómeros y a continuación se añade dosificadamente la cantidad remanente de los monómeros en forma de una emulsión acuosa.

35 Eventualmente, se pueden añadir dosificadamente, de una manera consecutiva, también varias emulsiones diferentes de monómeros.

Para iniciar y proseguir la polimerización se hace uso de agentes formadores de radicales o sistemas redox, solubles en aceites y/o preferiblemente en agua. Se adecuan p.ej. peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de terc.-butilo, bis-azo-diisobutironitrilo, por sí solos o en común con componentes reductores, p.ej. con bisulfito de sodio, las sales del ácido hidroximetano-sulfónico, glucosa, ácido ascórbico y otros compuestos con acción reductora.

Preferiblemente, se utilizan peroxodisulfatos.

45 Por lo demás, se pueden utilizar agentes reguladores, tales como mercaptanos, en particular N-dodecil-mercaptano, tiofenol y 2-metil-5-terc.-butil-tiofenol.

Usualmente se emplean unas proporciones de 0 a 1% en peso, preferiblemente de 0 a 0,5% en peso y, de manera especialmente preferida, la dispersión se prepara sin la utilización de un agente regulador.

50 Las dispersiones poliméricas acuosas se ajustan usualmente con soluciones acuosas de amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, a un valor del pH de 6,5 a 10, preferiblemente de 7,0 a 9,0. Además, es posible la utilización de un tampón, tal como hidrógeno-fosfato de sodio, acetato de sodio e hidrógeno-carbonato de sodio, que eventualmente se emplea ya durante la polimerización en emulsión.

55 Las dispersiones poliméricas acuosas utilizadas como barniz transparente para la producción de los cuerpos moldeados de hormigón conformes al invento, contienen preferiblemente otros aditivos y componentes, tales como los que son usuales al realizar la formulación de barnices acuosos en dispersión. Como aditivos y otros componentes adicionales se pueden utilizar agentes auxiliares para la formación de películas, tales como trementina mineral, Texanol®, TxIB®, butilglicol, butildiglicol, butildipropilenglicol y butiltripropilenglicol; plastificantes, tales como ftalato de dimetilo, ftalato de diisobutilo, éster diisobutílico de ácido adípico, Coasol B® y Plastilit 3060®; agentes humectantes tales como AMP 90®, TegoWet280®, Fluowet PE®; agentes espesantes sobre la base de poliacrilatos o poliuretanos, tales como Borchigel L75® y Tafigel PUR60®; agentes conservantes, antiespumantes, p.ej. antiespumantes del tipo de aceites minerales o de siliconas; agentes protectores contra los rayos UV (ultravioletas) tales como Tinnuvin 1130®, agentes dispersantes, tales como poli(ácidos acrílicos) (p.ej. Lapon 890®) o copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico, tales como p.ej. los que se han descrito en el documento DE-C-100.184.69, u otros aditivos y agentes coadyuvantes, tales como los que se utilizan usualmente para la formulación de masas de revestimiento.

ES 2 285 317 T3

Los cuerpos moldeados de hormigón conformes al invento se pueden emplear como materiales de construcción, en particular en forma de planchas o tubos, y de manera muy especialmente preferida como tejas.

Estas utilizaciones son asimismo un objeto del presente invento.

Los siguientes Ejemplos ilustran el invento sin limitarlo.

Ejemplos

A) Preparación de las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento

Ejemplo 1

Solución de agente emulsionante 1: solución acuosa al 28% en peso de la sal de potasio de un éster de ácido (alquil de C₁₀)-fosfórico.

En un reactor de polimerización se dispusieron previamente 475 g de agua desionizada y 25 g de la solución de agente emulsionante 1, y se calentó a 80°C mediando agitación (carga previa).

En un recipiente de afluencia se preparó, mediando agitación, una emulsión de monómeros a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 1):

Cantidad	Componente
645,00 g	agua desionizada
2,89 g	hidróxido de sodio
15,00 g	ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico
2,50 g	persulfato de amonio
17,86 g	solución de agente emulsionante 1
500,00 g	metacrilato de metilo
500,00 g	acrilato de butilo.

En un recipiente de afluencia adicional se preparó una solución acuosa de un agente iniciador a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 2):

Cantidad	Componente
13,33 g	agua desionizada
0,50 g	persulfato de amonio.

A la carga previa calentada a 80°C en el reactor de polimerización se le añadieron consecutivamente y, en cada caso en una porción, 60,00 g de la tanda de afluencia 1 y la cantidad total de la tanda de afluencia 2, y se polimerizó durante 15 minutos a 80°C. A continuación, la cantidad restante de la tanda de afluencia 1 que había quedado, se añadió dosificadamente de manera continua al reactor a una temperatura constante de 80°C en el transcurso de 180 minutos. Finalmente, se polimerizó posteriormente durante 60 minutos a 80°C y se enfrió a 25°C.

El contenido de materiales sólidos de la dispersión polimérica obtenida estaba situado en 47,0%.

Ejemplo 2

Solución de agente emulsionante 1: solución acuosa al 28% en peso de la sal de potasio de un éster de ácido (alquil de C₁₀)-fosfórico.

Solución de agente emulsionante 2: solución acuosa al 28% en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de un alcohol de C₁₁ etoxilado, con un grado medio de etoxilación de aproximadamente 7.

En un reactor de polimerización se dispusieron previamente 475 g de agua desionizada y 16,43 g de la solución de agente emulsionante 1 así como 8,21 g de la solución de agente emulsionante 2, y se calentó a 80°C mediando agitación (carga previa).

ES 2 285 317 T3

En un recipiente de afluencia se preparó una emulsión de monómeros a base de los siguientes componentes mediante agitación (tanda de afluencia 1):

5	Cantidad	Componente
	644,00 g	agua desionizada
	2,89 g	hidróxido de sodio
	15,00 g	ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico
10	2,50 g	persulfato de amonio
	14,29 g	solución de agente emulsionante 1
	7,14 g	solución de agente emulsionante 2
	500,00 g	metacrilato de metilo
15	500,00 g	acrilato de butilo.

En un recipiente de afluencia adicional se preparó una solución acuosa de un agente iniciador a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 2):

20	Cantidad	Componente
	13,33 g	agua desionizada
25	0,50 g	persulfato de amonio.

La realización de la reacción es como en el Ejemplo 1.

El contenido de materiales sólidos de la dispersión polimérica acuosa obtenida estaba situado en 47,0%.

30 Ejemplo 3

Solución de agente emulsionante 1 y solución de agente emulsionante 2: como en el Ejemplo 2.

35 En un reactor de polimerización se dispusieron previamente 475 g de agua desionizada y 12,50 g de la solución de agente emulsionante 1 así como 12,50 g de la solución de agente emulsionante 2, y se calentó a 80°C mediante agitación (carga previa).

40 En un recipiente de afluencia se preparó, mediante agitación, una emulsión de monómeros a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 1):

	Cantidad	Componente
45	643,00 g	agua desionizada
	2,89 g	hidróxido de sodio
	15,00 g	ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico
	2,50 g	persulfato de amonio
	8,93 g	solución de agente emulsionante 1
50	12,50 g	solución de agente emulsionante 2
	500,00 g	metacrilato de metilo
	500,00 g	acrilato de butilo.

55 En un recipiente de afluencia adicional se preparó una solución acuosa de un agente iniciador a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 2):

	Cantidad	Componente
60	13,33 g	agua desionizada
	0,50 g	persulfato de amonio.

La realización de la reacción es como en el Ejemplo 1.

65 El contenido de materiales sólidos de la dispersión polimérica acuosa obtenida estaba situado en 47,0%.

ES 2 285 317 T3

Ejemplo 4

Solución de agente emulsionante 1 y solución de agente emulsionante 2: como en el Ejemplo 2.

5 En un reactor de polimerización se dispusieron previamente 475 g de agua desionizada y 8,21 g de la solución de agente emulsionante 1 así como 16,43 g de la solución de agente emulsionante 2 y se calentó a 80°C mediando agitación (carga previa).

10 En un recipiente de afluencia se preparó, mediando agitación, una emulsión de monómeros a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 1):

	Cantidad	Componente
15	644,00 g	agua desionizada
	2,89 g	hidróxido de sodio
	15,00 g	ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico
	2,50 g	persulfato de amonio
20	7,14 g	solución de agente emulsionante 1
	14,29 g	solución de agente emulsionante 2
	500,00 g	metacrilato de metilo
	500,00 g	acrilato de butilo.

25 En un recipiente de afluencia adicional se preparó una solución acuosa de un agente iniciador a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 2):

	Cantidad	Componente
30	13,33 g	agua desionizada
	0,50 g	persulfato de amonio.

35 La realización de la reacción es como en el Ejemplo 1.

El contenido de materiales sólidos de la dispersión polimérica acuosa obtenida estaba situado en 47,0%.

40 B) Preparación de una dispersión acuosa de comparación

Solución de agente emulsionante 2: solución acuosa al 28% en peso de la sal de sodio de un semiéster de ácido sulfúrico de un alcohol de C₁₁ etoxilado, con un grado medio de etoxilación de aproximadamente 7.

45 En un reactor de polimerización se dispusieron previamente 475 g de agua desionizada y 25 g de la solución de agente emulsionante 2, y se calentó a 80°C mediando agitación (carga previa).

50 En un recipiente de afluencia se preparó, mediando agitación, una emulsión de monómeros a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 1):

	Cantidad	Componente
55	645,00 g	agua desionizada
	2,89 g	hidróxido de sodio
	15,00 g	ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico
	2,50 g	persulfato de amonio
60	17,86 g	solución de agente emulsionante 2
	500,00 g	metacrilato de metilo
	500,00 g	acrilato de butilo.

65

ES 2 285 317 T3

En un recipiente de afluencia adicional se preparó una solución acuosa de un agente iniciador a base de los siguientes componentes (tanda de afluencia 2):

Cantidad	Componente
13,33 g	agua desionizada
0,50 g	persulfato de amonio.

A la carga previa calentada a 80°C en el reactor de polimerización se le añadieron consecutivamente, y en cada caso en una porción, 60,00 g de la tanda de afluencia 1 y la tanda de afluencia 2 total, y se polimerizó durante 15 minutos a 80°C. A continuación, la cantidad restante de la tanda de afluencia 1 que había quedado, se añadió dosificadamente de manera continua al reactor a una temperatura constante de 80°C en el transcurso de 180 minutos. Finalmente, se polimerizó posteriormente durante 60 minutos a 80°C y se enfrió a 25°C.

El contenido de materiales sólidos de la dispersión polimérica acuosa obtenida estaba situado en 47,0%.

C) Preparación de los barnices transparentes

Las dispersiones poliméricas acuosas de los Ejemplos 1-5, antes de su utilización como barniz transparente, se modificaron de la siguiente manera con aditivos y con un agente auxiliar de formación de películas:

En cada caso 100 PP (partes en peso) de la dispersión de acuerdo con los Ejemplos 1-5 se mezclaron mediando agitación con una mezcla que se componía de 3,5 PP de butilglicol y de 2 PP de agua.

A continuación, se introdujeron con agitación en la mezcla así obtenida 0,1 PP del antiespumante de silicona Tego Foamex 825. Mediante este modo de proceder se obtuvieron los barnices transparentes K 1 hasta K 5 utilizados de acuerdo con la siguiente Tabla:

Barniz transparente	Dispersión utilizada de acuerdo con
K 1	Ejemplo 1
K 2	Ejemplo 2
K 3	Ejemplo 3
K 4	Ejemplo 4
Barniz transparente de comparación K 5	Ejemplo de comparación 5

D) Producción de los cuerpos de probetas

Los barnices transparentes K 1 hasta K 5 según C se aplican sobre una suspensión teñida que contiene cemento, que está compuesta de la siguiente manera:

Cantidad	Componente
25 PP	agua
30 PP	arena cuarzosa F 35® (de Quarzwerke Frechen, tamaño máximo de granos 0,355 mm)
50 PP	cemento CEM 142,5
1 PP	Bayferrox 960®.

Para la preparación de la suspensión teñida que contiene cemento, se dispone previamente agua y, a continuación, con ayuda de un agitador de morteros, se introducen con agitación durante 5 minutos los componentes sólidos y ya mezclados previamente. La suspensión preparada de esta manera se aplica entonces sobre una plancha de Eterplan, que había sido regada con agua previamente, en cada caso en un espesor de capa de 1 mm y con un área de superficie de 20x20 cm². Directamente a continuación los cuerpos de probetas, producidos de esta manera, se revisten con los barnices transparentes K 1 hasta K 5 descritos en el apartado C mediante aplicación por atomización. En este caso, se aplican cada vez 3 g del barniz transparente sobre los cuerpos de probeta húmedos, que todavía no se han endurecido (25 g/m²), y luego se seca a 40°C y con una humedad del aire de 95% en una estufa de desecación durante 16 h.

ES 2 285 317 T3

E) Mediciones del brillo

La medición del grado de brillo de la superficie de los cuerpos de probeta producidos en el apartado D proporciona, en dependencia del barniz transparente utilizado, el siguiente resultado:

Barniz transparente acuoso utilizado de acuerdo con C	Grado de brillo (ángulo de medición 60°)
K 1	6,1
K 2	1,7
K 3	1,6
K 4	1,2
Ejemplo de comparación K 5	0,6

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo moldeado de hormigón, que está revestido con una masa de revestimiento mineral aglutinada con cemento (suspensión de cemento) y con un barniz transparente, conteniendo el barniz transparente como agente aglutinante una dispersión polimérica acuosa que contiene un agente emulsionante aniónico con por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato.

2. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente emulsionante aniónico se escoge entre el conjunto que se compone de ésteres del ácido fosfórico con alcoholes y fenoles (también en forma de mezclas de mono-, di- y tri-ésteres del ácido fosfórico), ésteres del ácido fosfórico con aductos a base de alcoholes o respectivamente (alquil)fenoles y óxido de etileno y/u óxido de propileno, las sales de sodio, potasio y amonio de estos compuestos, en particular los ésteres insaturados etilénicamente del ácido fosfórico con hidrocarburos y los productos de neutralización con bases, que se derivan de éstos, así como mezclas de los agentes emulsionantes antes mencionados.

3. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el agente emulsionante aniónico se escoge entre el conjunto que se compone de alcohol-éter-fosfatos modificados de manera copolimerizable con grupos fosfatos y fosfonatos, sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos (alquil de C₈-C₁₂)-fosfónicos lineales, sales de metales alcalinos o de amonio de ésteres de ácido fosfórico de (alquil de C₁₀-C₁₈)-poliglicol-éter lineales y ramificados, alquilaril-poliglicol-éter-fosfatos así como las sales de metales alcalinos o de amonio de mono- y di-ésteres de ácidos (alquil de C₁₀-C₁₈)-fosfóricos lineales o ramificados, así como mezclas de los agentes emulsionantes antes mencionados.

4. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque junto al agente emulsionante aniónico con por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato se presenta combinado otro agente emulsionante aniónico adicional con por lo menos un grupo sulfato o sulfonato.

5. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la dispersión polimérica acuosa contiene un polímero en emulsión, que se deriva de una mezcla de monómeros con la siguiente composición:

- i) de 85 a 99,8% en peso de ésteres de ácido acrílico con alcanoles de C₁ a C₁₂, ésteres de ácido metacrílico con alcanoles de C₁ a C₁₂, y/o monómeros vinil-aromáticos,
- ii) de 0,2 a 5% en peso de ácidos carboxílicos copolimerizables, amidas de ácidos carboxílicos copolimerizables, fosfatos y/o fosfonatos copolimerizables, sulfatos copolimerizables y/o ácidos sulfónicos copolimerizables y sus sales, como monómeros estabilizadores, y
- iii) de 0 a 10% en peso de otros monómeros.

6. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque los monómeros i) son ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico de monoalcoholes de C₁ a C₁₂ y/o monómeros vinil-aromáticos, en particular combinaciones de acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo con metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo y estireno.

7. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque los monómeros ii) se escogen entre el conjunto que se compone de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, eteno-sulfonato de sodio, (met)acrilatos de sulfoalquilo, sulfoalquil(met)acrilamidas y sus mezclas.

8. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque los monómeros iii) son monómeros que contienen grupos ceto, preferiblemente monómeros que contienen grupos acetoacetoxi, en particular metacrilato de acetoacetoxi-etilo, metacrilato de acetoacetoxi-butilo, metacrilato de acetoacetoxi-butilo, acrilamido-metila-cetilacetona y éster vinílico de ácido acetoacético, y derivados polimerizables de la diacetona, en particular diacetona-acrilamida y diacetona-metacrilamida.

9. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque los monómeros iii) se escogen entre el conjunto que se compone de (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilatos de glicidilo, alcoxi-vinil-silanos, (met)acrilóiloxi-alquil-silanos, (met)acrilóiloxi-alquil-fosfatos, y derivados polimerizables de etilen-urea y sus combinaciones.

10. Cuerpo moldeado de hormigón de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque los monómeros que contienen grupos ceto se mezclan con hidrazidas de ácidos carboxílicos polifuncionales, que contienen por lo menos dos grupos hidrazido.

11. Procedimiento para la producción de los cuerpos moldeados de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las siguientes medidas:

ES 2 285 317 T3

- a) producción de un cuerpo moldeado a base de una masa de moldeo mineral, aglutinada con cemento, que todavía no se ha endurecido,
- b) revestimiento de por lo menos una superficie del cuerpo moldeado producido en la etapa a), con una masa de revestimiento mineral, aglutinada con cemento (suspensión de cemento) teñida,
- c) revestimiento de la(s) superficie(s), provista(s) de una suspensión de cemento, de la masa de moldeo mineral, aglutinada con cemento, que todavía no se ha endurecido, con un barniz transparente que contiene una dispersión polimérica acuosa, que está estabilizada con agentes emulsionantes aniónicos que contienen por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato, como agente aglutinante, y
- d) endurecimiento del cuerpo moldeado y de las capas a base de una suspensión de cemento y de un barniz transparente de una manera en sí conocida.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque las dispersiones poliméricas acuosas tienen una temperatura mínima de formación de películas situada en el intervalo de 0 a 80°C, y se han preparado por una polimerización en emulsión mediando utilización de agentes emulsionantes aniónicos con por lo menos un grupo fosfato y/o fosfonato.

13. Utilización de los cuerpos moldeados de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1 como materiales de construcción, en particular en forma de planchas o tubos o como tejas.