



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 668**

51 Int. Cl.:  
**C04B 41/67** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06291781 .0**

96 Fecha de presentación : **16.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1923374**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Proceso para tratar hormigón.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.02.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.02.2010**

73 Titular/es: **LAFARGE**  
**61, rue des Belles Feuilles**  
**75116 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Batoz, Jean-François;**  
**Vernet, Christian;**  
**Vanhove, Michel y**  
**Begaud, Fabienne**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

**ES 2 333 668 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

Proceso para tratar hormigón.

5 Esta solicitud se refiere a un proceso para tratar una superficie de hormigón para hacerla más resistente a manchas o marcas no deseadas, y a la superficie de hormigón obtenida de esta manera.

10 El hexametáfosfato (HMP) es un material conocido que tiene diversos usos, por ejemplo en el tratamiento de aguas como un agente emoliente o anti-corrosión, para inhibir la generación de incrustaciones en los sistemas de agua y como un agente dispersante de sólidos divididos en trozos muy pequeños dispersados en agua (por ejemplo en el procesamiento de arcilla, lodos de perforación de pozos petrolíferos y en la fabricación de pigmentos).

15 Es conocido que una superficie de hormigón es susceptible a manchas indeseadas. Esto puede ser debido a manchas aplicadas deliberadamente, por ejemplo en forma de grafiti, o manchas que surgen como resultado de un derramamiento accidental de materiales como el vino o el café. Los productos de recubrimiento o protección están disponibles comercialmente y están destinados a proteger contra las manchas creadas por, en particular, materiales basados en agua o aceite (por ejemplo como los grafiti) o el polvo debido a la polución.

20 Existen, en particular, numerosos productos para combatir los grafiti. Se han utilizado productos de uretano. Forman un recubrimiento de superficie duro, estanco. También son conocidas las películas de resina acrílica formadas utilizando metil metacrilato. En DE 19707219 también se han utilizado silanos y siloxanos para hacer las superficies impermeables. La técnica anterior también muestra que resulta ventajoso utilizar composiciones que comprendan por lo menos dos sustancias activas ya que tales composiciones hacen frente mejor a las subidas de temperatura y/o proporcionan películas protectoras más resistentes.

25 Sin embargo, los recubrimientos protectores y de revestimiento conocidos sufren de una serie de desventajas:

pueden alterar la apariencia de la superficie tratada, haciéndola más o menos brillante;

30 pueden formar una película superficial que crea una barrera resistente a la penetración del agua pero que también bloquea el intercambio de gas y por tanto obstaculiza la liberación del vapor de agua a través de la superficie tratada;

35 la película superficial creada puede ser susceptible de degradación por la irradiación ultravioleta o por ataque químico o mecánico.

40 La presente invención busca superar una o más de las desventajas asociadas con el uso de productos antimanchas conocidos. En particular busca proporcionar un método para hacer la superficie de hormigón resistente a diversos tipos de manchas; hacer una superficie manchada o marcada más fácil de limpiar; y/o proporcionar una resistencia más duradera a las manchas o marcas no deseadas.

45 La invención proporciona un método para tratar una superficie de hormigón para hacerla menos susceptible a las manchas o marcas no deseadas cuyo proceso comprende poner en contacto la superficie con una solución acuosa que comprende un polifosfato soluble en agua.

La expresión soluble en agua tal como se utiliza en esta memoria que incluye las reivindicaciones adjuntas se refiere a una solubilidad en agua de por lo menos 10 g/l a temperatura ambiente.

50 El término polifosfato tal como se utiliza en esta memoria, que incluye las reivindicaciones adjuntas, debe entenderse que abarca los polifosfatos lineales y cíclicos. Los polifosfatos lineales comprenden cadenas de unidades de metafosfato  $(MPO_3)_x$  en el que M es un catión, que terminan con unidades  $M_2PO_4$ : cuando x es cero las dos unidades  $M_2PO_4$  se unen mediante un átomo de oxígeno en común y el compuesto es un pirofosfato; cuando x es 1 el compuesto es un tripolifosfato; y cuando x es 2 el compuesto es un tetrapolifosfato. A medida que el valor de x aumenta la fórmula se aproxima cada vez más a la fórmula  $(MPO_3)_n$  (en la que  $n=x+2$ ); esta fórmula representa polifosfatos cíclicos.

55 El catión M representa sodio, aunque pueden utilizarse otros cationes como otros metales alcalinos, por ejemplo potasio y metales alcalinotérreos, por ejemplo magnesio. M también puede representar un ión amonio. Puede estar presente una mezcla de cationes.

60 Los polifosfatos de sodio se obtienen cuando se calienta el fosfato monosódico  $(NaH_2PO_4)$  para producir una fusión. Tiene lugar una reacción de condensación en la que se da una deshidratación para producir una mezcla de polifosfatos. La longitud de la cadena y la cristalinidad de los polifosfatos producidos dependen de una serie de parámetros de proceso que incluyen la temperatura y la duración del calentamiento, la presión del vapor de agua sobre la fusión y la velocidad de enfriamiento al final del proceso.

65 Se conocen polifosfatos solubles en agua obtenidos de una manera similar y se venden comercialmente bajo diversos nombres que incluyen metafosfato, sal de Graham, vidrio fosfatado (fosfato vítreo) y hexametáfosfato (HMP). El

## ES 2 333 668 T3

término metafosfato se utiliza habitualmente como sinónimo de hexametafosfato. El hexametafosfato de sodio es un compuesto cíclico con la fórmula  $(\text{NaPO}_3)_6$ .

5 Los productos de metafosfato de sodio disponibles comercialmente comprenden generalmente una mezcla de polifosfatos y se venden con una indicación de su composición en términos del valor aproximado o medio de  $n$  (el grado de polimerización) en la fórmula general  $(\text{NaPO}_3)_n$ .

10 La solubilidad en agua disminuye a medida que  $n$  aumenta, con un aumento correspondiente de la longitud de la cadena del polímero. El límite superior de  $n$  se establece por el requisito de que el polifosfato utilizado en la invención sea soluble en agua. El valor de  $n$  puede ser, por ejemplo, de 6 a 100.

15 Los polifosfatos de sodio comerciales también se identifican por su relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  o su contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El tetrasodio de pirofosfato tiene una relación de aproximadamente 2:1. Las relaciones molares de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de otros polifosfatos varían desde aproximadamente 1,3:1 para el tetrapolifosfato de sodio, en el que  $x$  es aproximadamente 2; hasta aproximadamente 1,1:1 para la sal de Graham (también denominada hexametafosfato de sodio) en la que  $x$  es, por ejemplo, de 13 a 18; y hasta aproximadamente 1:1 para polifosfatos de sodio de mayor peso molecular en los que  $x$  es, por ejemplo, de 20 a 100 o más. Los polifosfatos de metales alcalinos solubles en agua (p. ej. sodio) para su uso en la invención tienen generalmente una relación molar de metal alcalino respecto a pentóxido de fósforo desde de 0,9:1 a 2:1. El contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es generalmente del 60% al 71% en peso.

20 Se comercializa un polifosfato con una relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 1,1:1, un peso molecular de 1.500-2.000 y un grado de polimerización de aproximadamente 15-20 bajo el nombre de Calgon. Materiales similares disponibles comercialmente tienen unas relaciones ligeramente más altas de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  y unos grados de polimerización de 6-8 y 12-14.

25 El metafosfato de sodio en el que  $n$  es aproximadamente 25 da buenos resultados en el proceso de la invención.

30 El hormigón al que se aplica el proceso de la invención tiene generalmente una relación agua/cemento ( $w/c$ ) en peso de como máximo aproximadamente 0,3, preferentemente de 0,20 a 0,27. El hormigón puede ser un hormigón que contenga humo de sílice.

35 El hormigón al que se aplica el proceso tiene generalmente una porosidad al agua menor que el 14%, preferentemente menor que el 12%, por ejemplo menor que el 10% (como se determina mediante el método descrito en Comptes-Rendus Joumees Techniques, AFPC-AFREM, diciembre 1997, páginas 121 a 124).

40 El hormigón tiene generalmente una resistencia a la compresión de 50 MPa a 300 MPa, por ejemplo de 80 a 250 MPa. El hormigón es preferentemente un hormigón de ultra alto rendimiento (UHPC), por ejemplo que contiene fibras. El proceso se aplica preferentemente a tal hormigón como se describe en EP-B-1034148 y EP-B-1080049.

45 El UHPC es un hormigón que comprende una matriz cementosa que contiene fibras. Se describe en un documento titulado "Ultra High Performance Fibre-containing Concretes" del Departamento de Estudios Técnicos de Carreteras y Autopistas Francés (SETRA) y la Asociación Francesa de Ingeniería Civil (AFGC). La resistencia a la compresión de tales hormigones es generalmente mayor que 150 MPa, por ejemplo 250 MPa. Las fibras son metálicas, orgánicas o una mezcla de las mismas.

50 La matriz cementosa comprende generalmente un cemento (Pórtland), un material puzolánico (por ejemplo humo de sílice) y una arena fina. Las cantidades y dimensiones relativas de los componentes se eligen considerando los materiales particulares utilizados. La matriz cementosa puede comprender, por ejemplo:

Cemento Pórtland;

Arena fina;

55 Un material puzolánico de tipo humo de sílice; y, opcionalmente, polvo de cuarzo.

Los tamaños de las partículas varían desde el rango del submicrón al micrón hasta el milímetro, con un máximo que no excede generalmente los 5 mm. Generalmente se añade un superplastificante con el agua de mezcla.

60 Ejemplos de matrices cementosas son los descritos en las solicitudes de patente publicadas nº EP-A-518777, EP-A-934915, WO-A-9501316, WO-A-9501317, WO-A-9928267, WO-A-9958468, WO-A-9923046, y WO-A-0158826.

El contenido en fibra es generalmente bajo, por ejemplo del 1% al 8% en volumen.

65 Ejemplos de matrices cementosas son los hormigones de polvos reactivos (RPC); ejemplos de UHPC son los hormigones BSI de Eiffage, Ductal® de Lafarge, Cimax® de Italcementi y BCV de Vicat.

## ES 2 333 668 T3

El tratamiento se efectúa generalmente mediante cepillado, rociado o inmersión, por ejemplo mediante rociado (especialmente si la estructura de hormigón a tratar es grande).

5 La solución acuosa para su uso en el proceso de la invención comprende generalmente de 1 a 50, preferentemente de 5 a 20, por ejemplo de 10 a 15 g/l de polifosfato.

10 Cuando se aplica la solución a una superficie de hormigón mediante rociado la cantidad de líquido aplicada es preferentemente suficiente para saturar la superficie (por ejemplo mediante rociado hasta que el líquido empieza a correr por la superficie). Se pueden aplicar tratamientos adicionales, por ejemplo después de permitir que se seque una superficie previamente tratada.

15 El tratamiento con HMP se realiza generalmente a los pocos días, por ejemplo tres días, del desmoldeo de una superficie de hormigón. El tratamiento se efectúa preferentemente a las pocas horas, por ejemplo dos horas, del desmoldeo, más preferentemente poco después del desmoldeo.

Las soluciones acuosas de HMP utilizadas en el método de la invención pueden contener disolventes miscibles en agua siempre que sean compatibles con el HMP y con la superficie de hormigón a la que se van a aplicar.

20 El hormigón a tratar es generalmente gris o blanco.

La resistencia a las manchas o a las marcas de una superficie de hormigón tratada mediante el proceso de la invención es generalmente tal que la superficie manchada o marcada puede limpiarse con agua o con agua que contiene un limpiador para reducir el nivel de las manchas o marcas, preferentemente para reducir básicamente o, más preferentemente, para eliminar una mancha o marca.

25 La evaluación de la resistencia a las manchas o marcas de una superficie de hormigón puede efectuarse manchando o marcando la superficie, permitiendo que la mancha o marca se seque durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación pasando por la superficie un trapo mojado con agua que contiene un lavavajillas común utilizando un paño o una esponja. En el ejemplo ilustrativo que sigue se dan ejemplos de las manchas o marcas contra las que el proceso de la invención resulta efectivo. Incluyen una o más de las manchas o marcas causadas por líquidos acuosos, por ejemplo té, café, bebidas carbonatadas y vino; aceites vegetales como aceite de girasol, pinturas y tintas, por ejemplo pinturas acrílicas; marcadores y rotuladores; azul de metileno y violeta de metilo.

30 Cuando una superficie de hormigón tratada según la invención tiene manchas o marcas indeseadas, el lavado para eliminar o reducir la intensidad de las manchas o marcas se efectúa generalmente con agua. El agua puede contener un limpiador, por ejemplo un detergente que puede contener uno o más surfactantes. También se puede efectuar el lavado utilizando una solución acuosa que comprenda un polifosfato.

35 La invención también proporciona un objeto o construcción, por ejemplo un edificio u obra de arte como una estatua, que comprende una superficie de hormigón tratada mediante un proceso según la invención.

40 En esta memoria, que incluye las reivindicaciones adjuntas, los porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

45 El siguiente Ejemplo ilustra pero no limita la invención.

Ejemplo

### *Preparación de las muestras*

50 Se mezcló una composición de hormigón del tipo Ductal<sup>®</sup> comercializado por Lafarge. Los constituyentes y proporciones eran como sigue (las proporciones son en peso):

55	SB 52,5 (Le Teil)	:1
	Humo de sílice (MST)	:0,3
	Relleno de sílice (C400: Sifraco)	:0,24
60	Arena de sílice (BE01: Sifraco)	:1,43
	Fibras (APV 12mm)	:0,079
	Superplastificante (Chryso F2)	:0,046
65	Acelerador (Chryso: basado en CaCl <sub>2</sub> ) A2	:0,0175
	Relación agua/cemento	:0,26

## ES 2 333 668 T3

Se vertió la mezcla en un molde de madera bakelizado. Se cubrió la superficie abierta de la composición de hormigón con un geotextil saturado de agua durante la fase de mantenimiento (aproximadamente 18 horas). Una hora después de desmoldar las muestras se sumergió una parte de cada muestra en una solución al 10% p/p de polifosfato (metafosfato de sodio: CAS número 10361-03-2; fórmula general en crudo  $(\text{NaPO}_3)_n$ ,  $n \approx 25$ ). Se sumergió cada muestra durante 5 segundos en la solución, se dejó durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se volvió a sumergir durante 5 segundos. Las muestras tratadas no se secaron tras la inmersión. Siete días después del desmoldeo y el tratamiento con el polifosfato las muestras fueron sometidas a un ensayo de manchas (para cada mancha o marca se utilizaron las superficies tratadas y no tratadas con HMP). Los productos para manchar utilizados eran los que siguen:

- azul de metileno;
- aceite de girasol;
- café;
- chocolate;
- vino tinto;
- pintura acrílica disponible en Colorex Technic, Francia;
- pintura en spray disponible en Marabu, Francia;
- zum de limón;
- leche; y
- agua.

Las muestras manchadas se dejaron durante cuatro horas a temperatura ambiente. Se tomó una fotografía de la superficie marcada. A continuación se limpió la superficie utilizando una esponja húmeda y un lavavajillas común y se tomó una nueva fotografía de la superficie limpiada. Los resultados de la comparación visual de las dos fotografías se muestran en la siguiente Tabla.

*Resistencia a las manchas: apariencia de cada superficie marcada tras el lavado*

	Leche	Zumo de limón	Agua	Café	Aceite de girasol
Sin tratamiento o con HMP	Leve	Intacta	Intacta	Muy levemente reducida	Muy levemente reducida
Con tratamiento o con HMP	Desaparecida	Reducida	Desaparecida	Desaparecida	Reducida

## ES 2 333 668 T3

5		Mancha de vino tinto	Chocolate	Pintura en spray	Pintura acrílica	Azul de metileno
10	Sin tratamiento o con HMP	Muy levemente reducida	Intacta	Intacta	Intacta	Intacta
15	Con tratamiento o con HMP	Desaparecida	Desaparecida	Levemente reducida	Desaparecida	Reducida

20 Se pone de manifiesto a partir de los resultados que el tratamiento con HMP resulta efectivo para proteger la superficie de hormigón contra numerosas manchas y marcas, en concreto contra las pinturas acrílicas permanentes.

### Referencias citadas en la descripción

25 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.*

### Documentos de patente citados en la descripción

- 30
- DE 19707219
  - WO 9501317 A
  - EP 1034148 B
  - WO 9928267 A
  - 35 • EP 1080049 B
  - WO 9958468 A
  - EP 518777 A
  - WO 9923046 A
  - 40 • EP 934915 A
  - WO 0158826 A
  - WO 9501316 A

45

50

55

60

65

## ES 2 333 668 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para tratar una superficie de hormigón para hacerla menos susceptible a manchas y marcas no deseadas cuyo proceso comprende poner en contacto la superficie con una solución acuosa que comprende un polifosfato soluble en agua de un catión, estando dicho catión en el grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos, ión amonio o una mezcla de los mismos.
- 10 2. Método según la reivindicación 1 en el que el polifosfato es un polifosfato de sodio.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polifosfato es un polifosfato cíclico con la fórmula  $(MPO_3)_n$ , donde M es el catión y n es el grado de polimerización, siendo el valor de n de 6 a 100.
- 15 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polifosfato tiene un contenido de  $P_2O_5$  del 60 al 71% en peso.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el hormigón tiene una porosidad inferior al 12%.
- 20 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el hormigón tiene una relación agua/cemento de 0,20 a 0,27.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el hormigón es un hormigón que contiene fibras de ultra alto rendimiento.
- 25 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la superficie del hormigón está sobre una estructura de hormigón y la superficie se trata a las dos horas del desmoldeo.
- 30 9. Estructura de hormigón que comprende una superficie tratada mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

35

40

45

50

55

60

65