

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 978**

51 Int. Cl.:

C04B 24/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2017** **E 17191648 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3456696**

54 Título: **Procedimiento para la detección de una composición aditiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
14.10.2024

73 Titular/es:
PCT CHEMIE GMBH (100.0%)
Blumenstrasse 23-25
71106 Magstadt, DE

72 Inventor/es:
RAPP, ANDREAS

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 981 978 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

Procedimiento para la detección de una composición aditiva

La presente invención se refiere a un procedimiento para la detección de una composición aditiva en un material de construcción a base de un aglutinante hidráulico, en particular cemento o anhidrido.

5 Los materiales de construcción de fraguado hidráulico como, en particular, hormigón y pavimento, contienen, además del aglutinante hidráulico, al menos agua y un árido (por ejemplo arena o grava). Sin embargo, a menudo se añaden también aditivos especiales a estos materiales de construcción para influir positivamente en las propiedades de procesamiento y/o del producto. A estos aditivos pertenecen en particular licuefactores, agentes de fluidez, retardadores, aceleradores y reductores de la contracción, así como antiespumantes, plastificantes y polímeros.

10 En muchos casos es deseable o necesario determinar cualitativa o cuantitativamente la presencia de un aditivo en el material de construcción fraguado. Este es especialmente el caso si las propiedades del producto determinadas no corresponden a las expectativas o especificaciones y se debe determinar si la instalación del material de construcción se efectuó según las especificaciones del fabricante, del empresario o del propietario del edificio, especialmente en lo que respecta a la cantidad de aditivo o aditivos. Sin embargo, tal detección es muy compleja porque debe realizarse un procedimiento de detección adecuado para cada aditivo en cuestión. Tales análisis generalmente no son posibles in situ, sino únicamente en un laboratorio químico-técnico, por lo que se pueden producir retrasos considerables hasta que haya claridad sobre la composición del material de construcción.

El documento GB 2 035 992 A divulga un concentrado retardador para una lechada de cemento hidráulico, en donde el concentrado puede contener fluoresceína como marcador.

20 El documento US 2015/344376 A1 divulga una mezcla de cemento trazable que contiene un volumen de material de cemento y un marcador que está dispuesto dentro del volumen de material de cemento.

El documento WO 2011/073354 A1 divulga un método para la identificación y cuantificación de productos a granel en artículos, en donde se ha añadido una dispersión de polímero que contiene colorante a los productos a granel.

25 Por lo tanto, la presente invención se basa en la tarea de proponer un procedimiento con el que se pueda realizar de forma rápida y sencilla la detección de una composición aditiva en un material de construcción fraguado.

Esta tarea se resuelve mediante el procedimiento según la reivindicación 1.

30 La composición aditiva se añade al material de construcción de la forma habitual al mezclar los componentes. Una vez fraguado el material de construcción, se puede detectar claramente la sustancia marcadora contenida mediante registro de fluorescencia y se puede determinar la presencia de la composición aditiva tanto cualitativa como cuantitativamente. La invención proporciona para ello un procedimiento de detección correspondiente, que se explicará detalladamente a continuación.

Otra ventaja decisiva de la invención es que es completamente independiente del tipo de aditivo utilizado. Se puede utilizar el mismo procedimiento de detección sencillo para todos los aditivos que se hayan mezclado previamente con la sustancia marcadora fluorescente.

35 La composición puede contener uno o más aditivos que influyen positivamente en las propiedades de procesamiento y/o del producto del material de construcción, en particular las propiedades reológicas y el comportamiento durante el procesamiento, la velocidad de fraguado y la resistencia del material de construcción fraguado.

40 La composición puede comprender en particular uno o más aditivos que se seleccionan entre cementos especiales como cemento rápido y cemento termofusible de alúmina, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de propionato de vinilo, copolímeros de éster acrílico, resinas epoxi, resinas de poliuretano, licuefactores para hormigón, agentes de fluidez como lignosulfonatos, ácido naftalenosulfónico y sus polímeros, agentes aireantes, aceleradores, retardadores, estabilizadores, así como ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico, ácido melítico y ácidos grasos con alcoholes alifáticos o aromáticos. Sin embargo, esta enumeración es puramente ejemplar, ya que la presente invención, como ya se mencionó, se puede utilizar para aditivos de cualquier tipo.

45 La composición aditiva se encuentra preferentemente en forma de una disolución o suspensión acuosa o en forma de polvo. De este modo se posibilita una fácil manipulación y dosificación durante la producción del material de construcción.

50 Son suficientes cantidades relativamente pequeñas de la sustancia marcadora para una detección de la composición aditiva por medio de fluorescencia. La sustancia marcadora fluorescente está contenida en la composición en una proporción de 1 a 1.000 ppm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 ppm, particularmente si la composición se presenta como disolución o suspensión acuosa. En este intervalo de concentración se pueden despreciar los posibles efectos de la sustancia marcadora sobre las propiedades de producto del material de construcción.

Es especialmente conveniente que la sustancia marcadora fluorescente presente una fluorescencia en el intervalo de longitudes de onda visibles, en particular en el intervalo de 380 nm a 780 nm. En este caso, la detección de fluorescencia se puede efectuar a simple vista, de modo que se puede realizar al menos un procedimiento de detección cualitativo in situ.

- 5 Como sustancias marcadoras fluorescentes son adecuados determinados colorantes de xanteno, que son conocidos en otros sectores por sus propiedades fluorescentes. Como sustancia marcadora se utiliza preferentemente fluoresceína o una de sus sales, en particular fluoresceína sódica, que también es conocida como uranina.

10 El material de construcción a base de un aglutinante hidráulico es en particular un hormigón o un pavimento. Por ejemplo, también puede ser una masa igualadora para suelos, una masa niveladora o una masilla. El material de construcción también puede contener varios aglutinantes hidráulicos.

En el caso del hormigón, el aglutinante hidráulico suele ser cemento. En el ámbito de la invención también puede tratarse de hormigón armado.

Si la composición aditiva se utiliza para un pavimento, en el ámbito de la invención se puede tratar de un pavimento de cemento o un pavimento de anhidrita, este último producido a base de sulfato de calcio anhidro como aglutinante.

- 15 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de forma muy sencilla y rápida. En el caso de una detección cuantitativa, la reproducibilidad del resultado depende naturalmente de que cada una de las etapas se lleve a cabo según especificaciones estandarizadas. Esto se refiere en particular a la distribución del tamaño de partículas de polvo producido en la etapa (b), así como a la relación cuantitativa entre polvo y agua durante la producción del extracto en la etapa (c). Sin embargo, se ha demostrado que se puede conseguir una reproducibilidad relativamente buena
20 utilizando medios simples (véanse los ejemplos a continuación).

La extracción en la etapa (c) se efectúa suspendiendo el polvo en agua y agitando la suspensión durante 5 a 60 minutos. Para una detección rápida in situ, se pueden obtener buenos resultados ya con una mezcla de cinco minutos.

- 25 A continuación se deja reposar la suspensión producida de este modo, preferentemente durante 2 a 10 minutos, y a continuación se filtra el sobrenadante para obtener el extracto. De este modo se pueden eliminar en gran medida las fracciones sólidas que interferirían con la detección posterior de la fluorescencia.

- 30 En una forma de realización alternativa del procedimiento (no según la invención), el registro en la etapa (e) y la comparación en la etapa (d) se llevan a cabo a simple vista para detectar cualitativamente la composición aditiva. Esta variante del procedimiento es particularmente fácil y rápida de realizar (por ejemplo en 15 minutos), especialmente in situ, por ejemplo en una obra. En particular, como muestra pulverizada se puede utilizar el polvo de perforación de una o varias perforaciones de prueba en el material de construcción. Después, el polvo y el agua se pueden medir volumétricamente y agitar en un tubo para su extracción. La irradiación se puede realizar con un puntero láser.

- 35 Según la invención, la detección en la etapa (e) y la comparación en la etapa (d) se efectúan con un espectrómetro para detectar cuantitativamente la composición aditiva. Esta variante es particularmente adecuada para la realización del procedimiento en un laboratorio. Sin embargo, también se puede utilizar un espectrómetro móvil in situ (por ejemplo en una obra). Los aparatos adecuados para ello son, por ejemplo, el "fluorómetro Quantus™" (firma Promega GmbH) y "Aquafluor®" (firma Nordantec GmbH), que permiten una medición de la fluorescencia en pocos segundos. El espectrómetro móvil también se puede calibrar previamente con un patrón.

- 40 La detección espectrométrica de la fluorescencia permite un cálculo exacto de la cantidad de composición aditiva contenida en la muestra a partir de la comparación con la muestra de referencia. Para el aumento de la reproducibilidad, el polvo obtenido en la etapa (b) se puede tamizar, entre otras cosas, para obtener una distribución de tamaño de partícula predeterminada para la extracción posterior.

Estas y otras ventajas de la invención se explican con más detalle mediante los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplos

1. Producción de materiales de construcción.

- 45 Se prepararon tres variantes de un pavimento de cemento estándar, que contenían respectivamente 62,5 kg de cemento como aglutinante hidráulico y 400 ml de una composición aditiva distribuida por el solicitante bajo la denominación "Retanol Xtreme".

En los tres pavimentos diferentes, la composición aditiva no contenía, o bien contenía cantidades variables de fluoresceína sódica como sustancia marcadora fluorescente:

Pavimento 0:	Composición aditiva sin sustancia marcadora.
Pavimento 1:	Composición aditiva con 10 ppm de fluoresceína sódica.
Pavimento 2:	Composición aditiva con 100 ppm de fluoresceína sódica.

5 Después del fraguado, se tomaron muestras de cada uno de los tres pavimentos según dos procedimientos diferentes: un rápido "método de obra" (muestras -B) y un "método de laboratorio" algo más complejo (muestras -L).

2. Preparación de muestras según el método de obra

- Perforar el espesor del pavimento con un taladro percutor con una broca HM de 8 mm
- Recoger con una hoja de papel o una espátula el polvo de perforación de 3 orificios perforados en cada pavimento
- 10 • Pesar 2 g de polvo de perforación (polvo) con 10 g de agua destilada en un tubo de centrífuga de 15 ml (en la obra se puede trabajar sin báscula; la escala de volumen impresa en el tubo sirve como medida para las cantidades de polvo de perforación y agua)
- Agitar con la mano 5 a 10 minutos, preferiblemente 5 minutos (extraer), en este caso asegurarse de que todo el polvo de perforación esté humedecido
- 15 • Dejar reposar verticalmente 5 a 10 minutos, preferiblemente 5 minutos
- Quitar aproximadamente 5 ml de líquido del sobrenadante con una jeringa de 5 ml con aguja
- Retirar la aguja, colocar un filtro de pulverización con anchura de poro de 0,2 µm
- Presionar 3 ml de líquido a través del filtro de pulverización en una cubeta de 4 lados (10 x 10 mm)

3. Preparación de muestras según método de laboratorio

- 20 • Extraer 100 a 2.000 g, preferiblemente 200 g de material de pavimento (muestras) en todo el espesor del pavimento
- Ajustar la trituradora de mandíbulas de laboratorio a una anchura de ranura de 4 mm y triturar la cantidad de muestra
- 25 • Tamizar el pavimento triturado a través de una anchura de malla de 64 µm proporciona aproximadamente 100 g de material de tamizado de polvo fino (polvo) con una proporción de pasta de cemento particularmente alta
- Pesar 2 g de polvo con 10 g de agua destilada en un tubo de centrífuga de 15 ml
- Agitar 5 a 60 min, preferiblemente 10 min en posición horizontal, a 170 rpm en un agitador orbital a 40 °C (extraer)
- 30 • Dejar reposar 2 a 10 minutos, preferiblemente 5 minutos
- Quitar aproximadamente 5 ml de líquido del sobrenadante con una jeringa de 5 ml con aguja
- Retirar la aguja, colocar un filtro de pulverización con anchura de poro de 0,2 µm
- Presionar 3 ml de líquido a través del filtro de pulverización en una cubeta de 4 lados (10 x 10 mm)

4. Detección de fluorescencia a simple vista (ejemplo de referencia)

- 35 Las muestras 0-B, 1-B y 2-B preparadas según el "método de obra" anterior se iluminaron con un puntero láser azul (longitud de onda 445 nm). Para una comparación directa, el rayo láser se condujo a través de las cubetas colocadas en yuxtaposición en el orden mencionado.

Cuando se observó a la luz del día, la muestra 2-B con 100 ppm de sustancia marcadora era claramente diferenciable de las muestras 0-B y 1-B a simple vista. En una habitación oscura o cuando las cubetas se colocaron en una caja de cartón oscura, adicionalmente también la muestra 1-B, que contiene sólo una décima parte de la cantidad de sustancia marcadora de la muestra 2-B, también era diferenciable de la muestra en blanco 0-B a simple vista.

5. Registro de fluorescencia con un espectrómetro

La fluorescencia también se determinó cuantitativamente, tanto en las muestras 0-B, 1-B y 2-B preparadas según el "método de obra" como en las muestras 0-L, 1-L y 2-L preparadas según el "método de laboratorio".

El dispositivo de medición está constituido por un soporte de cubetas con receptáculo para un láser de 50 mW (longitud de onda 445 nm) y un espectrómetro (fabricante: Ocean Optics, tipo: Spark). Se utilizaron los siguientes parámetros de medición:

- Resolución de píxeles: 128 píxeles/espectro total
- Tiempo de integración: 180 ms
- Número de mediciones para promediar: 10 piezas
- Suavizado: furgón con semianchura de furgón 3 píxeles
- Longitudes de onda medidas: 448 nm (pico del láser) y 520 nm (pico de fluorescencia)
- Referencia: vidrio con pico de fluorescencia a 540 nm

Las intensidades de fluorescencia medidas a 520 nm (tras deducción de los valores de oscuridad) para las seis muestras se representan en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Muestra	Intensidad de fluorescencia	porcentual referida a la muestra 2
0-B	0,0	0,0%
1-B	54,8	10,5%
2-B	522,1	100,0%
0-L	0,0	0,0%
1-L	168,0	10,8%
2-L	1555,0	100,0%

Por un lado, los valores de intensidad absolutos muestran que en el método de laboratorio se extrajo aproximadamente la cantidad triple de marcador fluorescente en comparación con el método de obra. Esto se puede atribuir especialmente al diferente tipo de trituración de la muestra y a los diferentes tiempos de extracción.

Sin embargo, es decisivo que los resultados sean consistentes y reproducibles dentro del método de preparación de muestras respectivo, lo que se demuestra por el hecho de que la fluorescencia de las muestras 1-B y 1-L corresponde en realidad a una décima parte de la de las muestras 2-B y 2-L (con una tolerancia de error inferior al 10%).

También es sorprendente que ambos métodos no se diferencien en este aspecto, es decir, que incluso el método de obra, que se puede realizar de forma muy sencilla y rápida, permite extraer una proporción reproducible de la sustancia marcadora contenida en el material de construcción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la detección de una composición aditiva en un material de construcción fraguado a base de un aglutinante hidráulico, en particular cemento o anhidrita, en donde la composición aditiva comprende 1 a 1.000 ppm de una sustancia marcadora fluorescente y se añadió al material de construcción antes del fraguado, que comprende los pasos:
 - (a) tomar una muestra del material de construcción;
 - (b) triturar la muestra para dar un polvo;
 - (c) extraer el polvo con agua para obtener un extracto, suspendiendo el polvo en agua y agitando la suspensión durante 5 a 60 minutos;
 - (c1) dejar reposar la suspensión y posteriormente filtrar el sobrenadante para obtener el extracto;
 - (d) irradiar el extracto con luz con una longitud de onda en el intervalo de absorción de la sustancia marcadora fluorescente;
 - (e) registrar la fluorescencia emitida con un espectrómetro; y
 - (f) comparar la fluorescencia registrada con la de una muestra de referencia, que contiene una cantidad conocida de la sustancia marcadora fluorescente, para detectar cuantitativamente la composición aditiva.
2. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición aditiva comprende uno o más aditivos, que se seleccionan entre cementos especiales como cemento rápido y cemento termofusible de alúmina, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de propionato de vinilo, copolímeros de éster acrílico, resinas epoxi, resinas de poliuretano, licuefactores para hormigón, agentes de fluidez como lignosulfonatos, ácido naftalenosulfónico y sus polímeros, agentes aireantes, aceleradores, retardadores, estabilizadores, así como ésteres de ácido fosfórico, ácido ftálico, ácido melítico y ácidos grasos con alcoholes alifáticos o aromáticos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la sustancia marcadora fluorescente está contenida en la composición aditiva en una proporción de 10 a 100 ppm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la sustancia marcadora fluorescente presenta una fluorescencia en el intervalo de longitud de onda visible, en particular en el intervalo de 380 nm a 780 nm.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la sustancia marcadora fluorescente es un colorante de xanteno, preferentemente fluoresceína o una de sus sales, en particular fluoresceína sódica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de construcción es un hormigón o un pavimento.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en donde el pavimento es un pavimento de cemento o un pavimento de anhidrita.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde se deja reposar la suspensión durante 2 a 10 minutos en la etapa c1.