

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

472.888

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		28.8.78

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77/09521	30.8.77	Holanda

40 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B 13/21	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR OBJETOS A BASE DE CEMENTO, FIBRAS MINERALES SINTETICAS Y RESINA POLIMERA"

71 SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V. (2921 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 10, Geleen, Holanda.

72 INVENTOR (ES)
Jan Martinus Josef Maria Bijen

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 69.831)

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de objetos a partir de una composición que contiene un cemento endurecible en agua, fibras minerales sintéticas y una dispersión de resina.

5 El uso de fibras minerales sintéticas, particularmente fibras de vidrio, como refuerzo en el cemento endurecible en agua, ha sido ya propuesto, debido a la gran resistencia de estas fibras, su inercia relativa con respecto al ataque orgánico, y su resistencia a la putrefacción y a los hongos, y en vista de la incombustibilidad de un tal sistema. Sin embargo, los cementos endurecibles en agua son tan fuertemente alcalinos que atacan las fibras.

10 Se han propuesto varias soluciones a este problema, p.e.j. modificar el cemento por conversión química de los componentes alcalinos perjudiciales con un cambiador de catión, para reconstituir tales componentes en una forma en la que los mismos no ataque, por ejemplo, al vidrio, o revestir las fibras de vidrio con sustancias que no son propensas por sí mismas al ataque de los álcalis, a fin de proteger las fibras de vidrio contra el ataque alcalino. Se ha propuesto también la utilización de cementos especiales, tales como cemento de oxisulfato de magnesio o cemento de aluminio, para reducir la posibilidad de que las fibras de vidrio sean atacadas por los álcalis. Asimismo, se hace uso de fibras de vidrio costosas resistentes a los álcalis a fin de evitar el deterioro de sus propiedades mecánicas. Al igual que las otras, esta medida no satisface las esperanzas puestas en ella.

30 De acuerdo con la Solicitud de Patente de

los Países Bajos N° 6707994, este problema puede resolverse por modificación de 3 partes en peso de un cemento hidráulico con 4 partes en peso de una dispersión de resina acrílica o de butadieno/estireno que es estable en condiciones alcalinas. Las dispersiones de resina acrílica o de butadieno/estireno utilizadas tienen un contenido de sólidos de 3-30% en peso. El factor agua/cemento aplicado cuando se fabrican los productos será entonces 0,9 como mínimo. Esto da como resultado que los objetos fabricados de este material sean altamente porosos y exhiban una fuerte contracción durante el endurecimiento. Esta alta contracción da lugar a la formación de grietas. En consecuencia, el material será inutilizable para aplicaciones en las que la impermeabilidad al agua es un requisito importante.

Se ha encontrado ahora que, si se hace uso de un mortero que contiene cemento con un factor agua/cemento comprendido entre 0,2 y 0,5, composiciones de resina son capaces de reducir notablemente la pérdida de robustez y/o de resistencia a la flexión de dichas composiciones que contienen fibras minerales sintéticas. En ciertos casos que se mencionarán más adelante, es posible incluso obtener un aumento de resistencia considerable. Se ha encontrado, además, que pueden prepararse composiciones no porosas que exhiben escasa contracción con valores excelentes de resistencia a la flexión y al impacto incluso crecientes con el tiempo.

Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición con ayuda de una dispersión de resina constituida por una disper-

5 -sión de un polímero que contiene grupos ácidos que tiene un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,05 y 5 micras, estando comprendida la relación agua/cemento en la masa endurecible en agua entre 0,2 y 0,5, y estando comprendida la relación en peso de resina con respecto a cemento entre 0,02 y 0,4.

10 Los morteros aplicados de acuerdo con la invención son excelentemente trabajables a pesar del más bajo factor agua/cemento y de la presencia de los grupos ácidos.

15 Se da preferencia en particular a resinas polímeras preparadas a partir de monómeros que contienen grupos vinilo. De acuerdo con la invención, las resinas polímeras deben contener grupos ácidos, p.e.j. grupos de ácido fosfórico o de ácido sulfónico, y, muy particularmente, grupos carboxilo. Estos grupos carboxilo pueden derivarse de ácidos mono-insaturados incorporados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, o semiésteres de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico; dichos grupos pueden haberse injertado también en el polímero. Además, aquéllos pueden formarse por modificación, en particular por oxidación o saponificación de ciertos polímeros. Se da preferencia, sin embargo, a los grupos carboxilo que se deriven de monómeros mono-insaturados que contienen uno o más grupos carboxilo y copolimerizados con la resina. Para conseguir resultados óptimos, estos monómeros se incorporan preferiblemente en una cantidad de 2,5 a 30% en peso con respecto al polímero. Se obtienen resultados muy satisfactorios si el porcentaje de monómero insaturado que contiene

20

25

30

grupos carboxilo es 5-25 en peso, en particular 10-20 en peso.

Por lo demás, los polímeros se componen de monómeros vinílicos tales como estireno, α -metil-estireno, cloruro de vinilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, versatato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, butilo y hexilo, fumarato de dibutilo, o maleato de dibutilo, éter metil-vinílico, etileno y propileno.

Para conseguir propiedades óptimas, es deseable utilizar un factor agua/cemento comprendido entre 0,2 y 0,4.

Una ventaja especial de la presente invención es la posibilidad de lograr un endurecimiento rápido por aplicación de temperaturas elevadas. Se ha encontrado que esto produce un aumento de resistencia con el tiempo. Además, la superficie del objeto endurecido no presenta grietas alguna. Estas propiedades son todas ellas muy notables, ya que en el cemento sin modificar reforzado con fibras sintéticas la resistencia a la flexión y la formación de grietas se ven afectadas desfavorablemente por el endurecimiento acelerado. Adicionalmente, las condiciones de endurecimiento, en particular la humedad relativa, son muy críticas con este cemento. En particular, por consiguiente, se hace que al menos una parte del procedimiento de endurecimiento tenga lugar a una temperatura comprendida entre 35 y 100 °C, en particular comprendida entre 50 y 95°C. La humedad relativa es ahora poco crítica, pero se prefiere aplicar una humedad relativa comprendida entre 40 y 80%.

El tamaño medio de partícula de la disper-

sión aplicada está comprendido preferiblemente entre 0,05 y 1,5 micras, en particular entre 0,1 a 0,75 micras.

El mortero de cemento utilizado de acuerdo con la invención puede contener hasta 40% en volumen de agentes de carga, p.e.j., arena, que sin embargo deben tener preferiblemente un diámetro máximo de partícula de aproximadamente 500 micras.

La cantidad de fibras minerales sintéticas, en particular fibras de vidrio, no es crítica; el máximo es 40% en volumen, dándose preferencia, sin embargo, a cantidades de hasta 10% en volumen, en particular de 5 a 10% en volumen. Tampoco es crítica la longitud de las fibras, aunque como regla es de 1 a 5 cm.

La invención se elucidará ahora por medio de ejemplos.

EJEMPLO I

Se preparó un mortero de cemento por mezclado de los siguientes componentes:

Cemento Portland B	1 parte en peso
Dispersión de polímero	0,3 " "
Fibras de vidrio E (de 1 a 5 cm de long.)	4,5% en volumen

Se añadió agua a esta mezcla de tal modo que el factor agua/cemento del mortero vino a ser 0,28.

La dispersión, constituida por un copolímero de 10% en peso de ácido metacrílico, 50% en peso de estireno, y 40% en peso de acrilato de butilo dispersados en agua, tenía un tamaño de partícula medio de 0,5 micras y un contenido de sólidos de 50% en peso.

A partir de este mortero se fabricaron barras que medían 2,5 x 1,0 x 19 cm, las cuales se endure-

cieron a 20°C y 80% de humedad relativa. Las barras de ensayo resultantes se sacaron del molde al cabo de 1 día y se examinaron en lo referente a resistencia a la flexión (ASTM V 790) y resistencia al impacto de Charpy. Los resultados fueron como sigue:

5

Tiempo de endurecimiento	Resistencia a la flexión N/mm ²	Resistencia al impacto N mm/mm ²
14 días	25	26
28 "	35	27
60 "	37	29
80 "	37	35
1 año	36	37

10

EJEMPLO COMPARATIVO

Se repitió el ejemplo I, con la diferencia de que la dispersión utilizada se reemplazó por un copolímero de metacrilato de metilo y hexacrilato de 2-etilo. Los resultados fueron como sigue:

15

Tiempo de endurecimiento	Resistencia a la flexión N/mm ²	Resistencia al impacto N mm/mm ²
7 días	24,2	17
14 "	25,1	14
28 "	21,8	9
60 "	22,0	9
180 "	22,2	8

20

25

EJEMPLO II

Se repitió el ejemplo I en lo que se refiere a composición, pero ahora tuvo lugar el endurecimiento inmediatamente después de la preparación a 80° y 65% de humedad relativa. Las barras de ensayo se sacaron de sus moldes al cabo de 2,5 horas y se guardaron después a 20°C

30

y 65% de humedad relativa. Los resultados fueron los siguientes:

	Tiempo de endure- cimiento	Resistencia a la flexión N/mm^2	Resistencia al im- pacto $N\ mm/mm^2$
5	4 horas	4,0	30
	7 días	18,0	27
	1 mes	28,0	26
	2 meses	34,0	25

10

EJEMPLO III

Se repitió el ejemplo II, empleándose cemento de aluminio (Ciment Fondu) en lugar de cemento Portland. La extracción del molde se efectuó al cabo de 1,5 horas. Los resultados fueron los siguientes:

15

	Tiempo de endure- cimiento,	Resistencia a la flexión N/mm^2	Resistencia al im- pacto $N\ mm/mm^2$
	4 horas	8	30
	7 días	21	25
	1 mes	29	25
20	2 meses	37	25

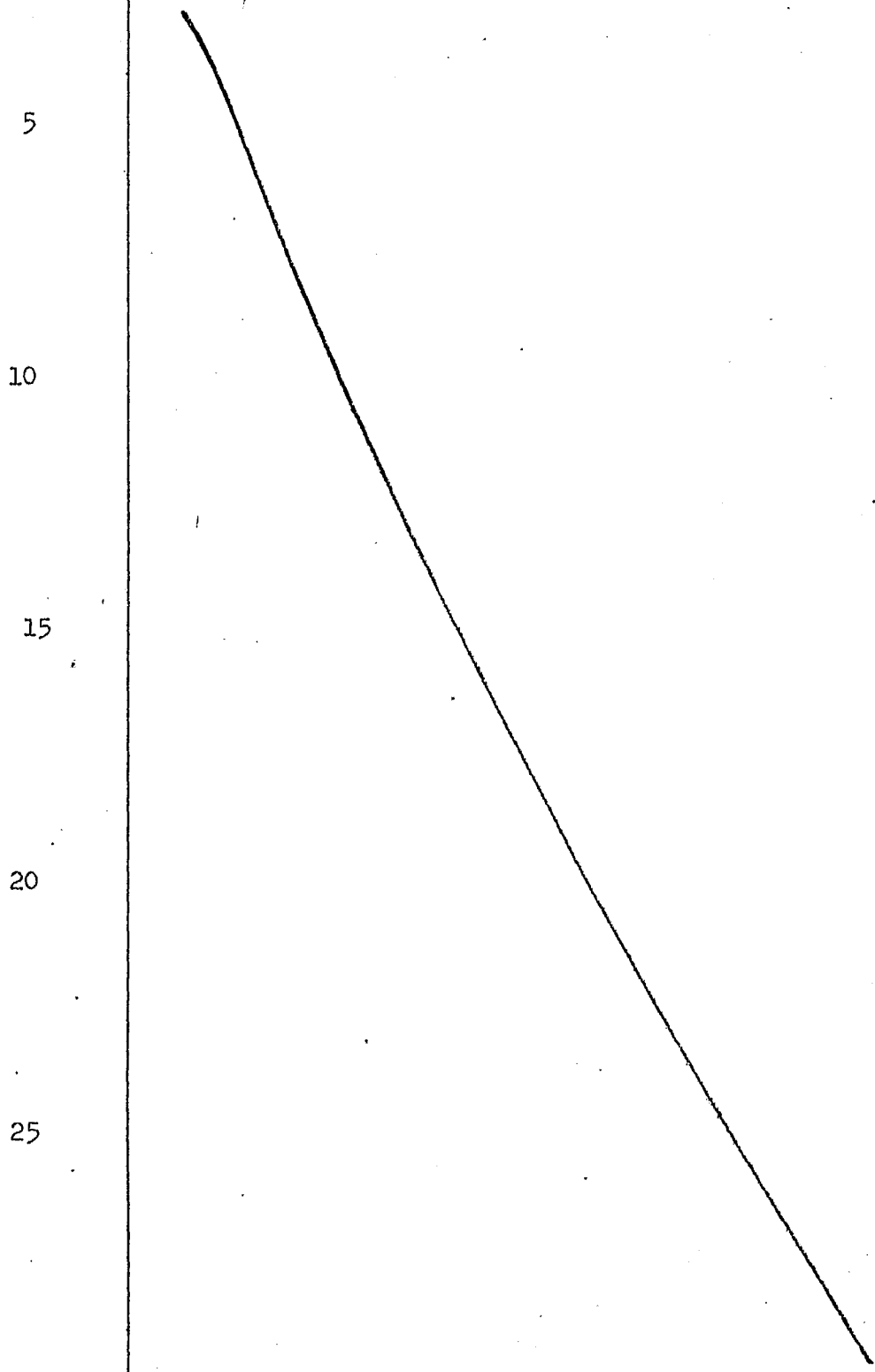
25

Se repitió el ejemplo I con dispersiones constituidas por 50% en peso de estireno, contenidos de ácido metacrílico comprendidos entre 10 y 20% en peso, y estando constituido el resto por acrilato de butilo. Con esta dispersión se obtuvieron resultados análogos.

30

Se repitió también el ejemplo I con el uso de un cemento de los denominados cementos de chorro (cemento de endurecimiento rápido), que contenía 11 CaO. 7 Al_2O_3 . CaF_2 como uno de sus componentes. La extracción

del molde tuvo lugar al cabo de 1 hora. Los resultados fueron análogos a los de los ejemplos anteriores.



- REIVINDICACIONES -

1

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para fabricar objetos a base de cemento, fibras minerales sintéticas y resina polímera, partiendo de materiales compuestos endurecibles en agua, en el que se preparan dichos materiales compuestos reuniendo un cemento endurecible en agua, agua, fibras minerales sintéticas y una dispersión de resina de un polímero que contiene grupos ácidos y que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,05 y 5 micras, estando comprendida entre 0,2 y 0,5 la relación agua/cemento en el material endurecible en agua y siendo de 0,02 a 0,4 la relación en peso de la resina con respecto al cemento; se forma un mortero por mezcla a fondo de dichos materiales en un aparato mezclador; y se conforman subsiguientemente los objetos mediante configuración de la mezcla de mortero hasta obtener una forma deseada y se endurece esta forma durante un período de tiempo de 1 a 24 horas, después de lo cual, si es necesario, se saca el objeto del molde, si está presente, y se endurece el objeto, al menos en parte, a una humedad relativa comprendida entre 40 y 80% durante un período de 4 horas hasta 1 año.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la dispersión de resina es una

resina termoplástica preparada partir de monómeros que contienen grupos vinilo.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que los grupos ácidos son grupos carboxilo.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que los grupos carboxilo se derivan de monómeros insaturados que contienen un grupo carboxilo y copolimerizados con la resina.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que los monómeros insaturados que contienen grupos carboxilo constituyen de 2,5 a 30% en peso de la resina.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que los monómeros insaturados que contienen grupos carboxilo constituyen de 5 a 25% en peso de la resina.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que los monómeros insaturados que contienen grupos carboxilo constituyen del 10 al 20% de la resina.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la resina contiene incorporados ácido maleico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido fumárico o semi-ésteres de los mismos, ácido acrílico o ácido metacrílico.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la relación agua/cemento está comprendida entre 0,2 y 0,4.

30 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las

1 - reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que al menos una parte del
endurecimiento tiene lugar a una temperatura comprendida
entre 35 y 100°C.

5 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el tamaño medio de
partícula de las partículas dispersadas está comprendido
entre 0,05 y 1,5 micras.

10 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 11ª, en el que el tamaño medio de partícula es
tá comprendido entre 0,1 y 0,75 micras.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que la cantidad de fibras
minerales está comprendida entre 1 y 20% en peso.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que las fibras minerales
utilizadas son fibras de vidrio.

15ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR OBJE-
TOS A BASE DE CEMENTO, FIBRAS MINERALES SINTETICAS Y RESINA
POLIMERA".

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 19.OCT.1979

P.A.

Oscar de Elizaburo
Por Poder.



30

22099

JL(