

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Se concede el registro sin
discriminar Prioridades

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑪	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	⑫	22-2-79

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES:	⑭ FECHA	⑮ PAIS
⑬		
⑭ NUMERO		
7041/78	22 de febrero de 1.978	INGLATERRA
45296/78	20 de noviembre de 1.978	INGLATERRA

⑯ FECHA DE PUBLICIDAD	⑰ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑱ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B 13/00 913/24	

⑲ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION CEMENTOSA HOMOGENEA SIN CURAR.

⑳ SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra

㉑ INVENTOR (ES)

DAVID GEORGE DAWSON., DESMOND WILFRED JOHN OSMOND.,
MAURICE WAINWRIGHT SKINNER., EDMUND JAMES WEST.

㉒ TITULAR (ES)

㉓ REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones cementosas homogéneas no curadas y curadas, y artículos que contienen tales composiciones. Las composiciones cementosas curadas son de alta resistencia; en particular, dichas composiciones tienen un coeficiente de ruptura notablemente alto.

Se conoce una composición cementosa homogénea no curada que contiene los siguientes ingredientes:

- (a) un cemento hidráulico;
 - (b) agua, y
 - (c) un polímero dispersable en agua, donde:
 - (i) la proporción de agua a cemento hidráulico es de 10 a 28 partes por peso de agua y 100 partes por peso de cemento hidráulico;
 - (II) el polímero dispersable en agua se elige teniendo en cuenta el cemento hidráulico y las proporciones elegidas de agua y cemento, con miras a su capacidad de facilitar la homogenización, tal como se define en dicha solicitud de patente, y para que, una vez homogenizada, rinda un producto que pueda moldearse bajo presión y retener su forma;
- y

(iii) la proporción de polímero dispersible en agua a cemento hidráulico es de 0,1 a 3,0 partes por peso de polímero dispersible en agua y 100 partes por peso de cemento hidráulico.

5 Los ingredientes (a), (b) y (c) juntos son sometidos a un proceso de homogenización y, opcionalmente, son moldeados, de manera que al endurecerse y secarse la composición homogénea no curada rinda un material cementoso curado, secado y, opcionalmente, moldeado, que tiene un coeficiente de ruptura superior a 15 MN/m².

10 De preferencia, la composición cementosa curada y secada tiene un coeficiente de ruptura superior a 20 MN/m² y, mejor aún, un coeficiente de ruptura superior a 30 MN/m².

15 También se describieron métodos de producir la composición cementosa homogénea no curada definida más arriba, métodos para producir composiciones curadas y secadas y, opcionalmente, moldeadas, de elevada resistencia, y artículos moldeados que contienen una composición cementosa curada y secada como las que se describen más arriba.

20 Las composiciones curadas y secadas indicadas tienen un coeficiente de ruptura considerablemente superior al previsible para una pasta curada y secada preparada por procedimientos convencionales.

25 Creemos, pero sin limitarnos a esta creencia, que el coeficiente de ruptura notablemente elevado de la madre

de las composiciones cementosas curadas precitadas se debe, entre otras cosas, a la dispersión pareja de toda la madre de los ingredientes elegidos: cemento hidráulico, agua y un polímero apropiado dispersible en agua, mediante un proceso o procesos eficaces de homogenización que comprende o comprenden la mezcla a un elevado esfuerzo de corte y que puede(n) incluir, por ejemplo, extrusión y/o calandrado. También creemos que es esencial, para la producción de una madre curada y secada de elevada resistencia como es la de una composición curada, que se tengan en cuenta los siguientes factores en la preparación de la madre: (a) la selección de un polímero apropiado dispersible en agua; (b) el uso de una proporción muy baja de agua/cemento, teniendo en cuenta la presencia de otros ingredientes, pero siempre inferior a 0,28; (c) la producción de una mezcla homogénea con una dispersión pareja de los ingredientes, por ejemplo, por un proceso o procesos de homogenización, que puede(n) incluir un proceso de extrusión o calandrado; (d) el curado y secado de la composición en condiciones óptimas para la producción de cementos altamente resistentes.

Se han descripto también ciertas composiciones cementosas homogéneas curadas que comprenden un agregado fino, 75% del cual por peso pasa por un tamiz con orificios de 1 mm. La incorporación del agregado puede producir un aumento considerable del coeficiente de ruptura de las

composiciones curadas.

En nuestra solicitud de patente anterior descri-
bimos un método de ensayo, mediante el cual podían seleccio-
narse polímeros dispersibles en agua especialmente útiles,
5 en el cual se comparaba la tasa de la evolución del calor
de una mezcla de un polímero sometido a ensayo, cemento hi-
dráulico y agua con la tasa de la evolución del calor de
una mezcla de cemento hidráulico y agua solamente. Ahora
hemos comprobado que este ensayo no selecciona una clase de
10 polímeros especialmente útiles que contienen cierta propor-
ción de grupos carboxilo.

Hemos comprobado que los copolímeros que contienen
una proporción muy elevada de grupos carboxilo no son satis-
factorios para utilizar en la preparación de composiciones
15 de nuestra solicitud de patente anterior, descripta más
arriba, dado que a los niveles bajos de agua empleados, las
composiciones no curadas no se prestan al moldeo. También
hemos encontrado que los copolímeros que contienen una baja
proporción de grupos carboxilo no son satisfactorios, dado
20 que las composiciones pueden no prestarse para el moldeo y
no producen productos con un alto coeficiente de ruptura.
Sorprendentemente, hemos comprobado que los copolímeros que
tienen una proporción seleccionada de grupos carboxilo pro-
porcionan composiciones que se prestan al moldeo y, una vez
25 curadas, tienen una elevada resistencia.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, proveemos una composición cementosa no curada que comprende los siguientes ingredientes:

- 5
- (a) un cemento hidráulico tal como se define en la presente,
 - (b) agua, y
 - (c) un polímero dispersible en agua, tal como se define en la presente, seleccionado entre los polímeros que contienen grupos carboxilo y cuyo contenido total de carboxilo es equivalente por lo menos a 50 mg KOH/g de polímero, y que tienen un pK_a de 3 a 10; y donde:
 - 10
 - (i) la proporción de agua a cemento hidráulico es de 10 a 28 partes por peso de agua a 100 partes de cemento hidráulico;
 - 15
 - (ii) la proporción de polímero dispersible en agua a cemento hidráulico es de 0,1 a 10,0 partes por peso de polímero dispersible en agua y 100 partes por peso de cemento hidráulico; y
 - 20
 - (iii) el polímero dispersible en agua es seleccionado, además, tal como se define en la presente, teniendo en cuenta el cemento hidráulico y las proporciones elegidas de agua y cemento

hidráulico, con miras a su capacidad para facilitar la homogenización y para producir, luego de homogenizado, un producto que pueda conformarse bajo presión y que retenga su forma;

5

y donde los ingredientes (a), (b) y (c) son sometidos juntos a un proceso de homogenización y, si se desea, conformados de manera tal que al curarse y secarse, la composición homogénea no curada produce un material cementoso curado, secado, y conformado opcionalmente, y con un coeficiente de ruptura superior a 15 MN/m^2 .

10

De preferencia, la proporción de polímero a cemento hidráulico oscila entre 0,1 y 3,0 partes.

15

Mejor aún, el coeficiente de ruptura de la composición curada es superior a 20 MN/m^2 y, todavía mejor, superior a 30 MN/m^2 .

20

La expresión "polímero dispersible en agua", tal como se usa en la presente, significa un polímero que puede dispersarse en agua, opcionalmente en presencia de un álcali y/u, opcionalmente, en presencia de un agente activo superficialmente, para producir, por ejemplo, una dispersión fina y estable de partículas poliméricas, tales como un látex o una emulsión, una solución micelizada u otra forma de solución o aparente solución del polímero.

25

El polímero dispersible en agua que contiene

grupos carboxilo es preferiblemente dispersado en agua antes de agregarlo al cemento hidráulico. En tal caso, la dispersión del polímero puede efectuarse o facilitarse por la presencia de un álcali y/o un agente activo superficialmente. Los álcalis apropiados incluyen el hidróxido de amonio y los hidróxidos metálicos alcalinos. La dispersión del polímero puede prepararse a partir de un polímero sustancialmente puro como uno de los ingredientes iniciales. Alternativamente, la dispersión polimérica puede comprender la dispersión resultante de una polimerización en un medio acuoso de monómeros apropiados, incluyendo, por ejemplo, un monómero que contiene grupos carboxilo, en presencia de un agente activo superficialmente apropiado. Alternativamente, la dispersión polimérica puede prepararse agregando agua a un producto sustancialmente seco obtenido de un proceso de polimerización de esta índole. Entre los polímeros apropiados que se venden comercialmente como dispersiones acuosas mencionamos el "Viscalex" HV30 (Allied Colloids Limited). Entre los polímeros apropiados que se venden como productos de polimerización sustancialmente secos mencionamos el "Rohagit" S (Röhm GmbH).

El polímero también puede ser dispersado en agua después de haber entrado en contacto con el cemento hidráulico, y esto puede facilitarse o efectuarse en presencia de un álcali y/o un agente activo superficialmente. Los mate-

riales alcalinos resultantes de la acción del agua sobre el cemento hidráulico, por ejemplo hidróxido de sodio, potasio o calcio, también pueden ayudar o efectuar la dispersión del polímero.

5 Un requisito preferido del polímero dispersible en agua usado en la presente invención es que cuando se dispersa o solubiliza el polímero en agua tiene un efecto tan importante sobre la reología de la pasta de cemento acuosa, que la dispersión o solución puede facilitar la
10 homogenización y el moldeo de la composición cementosa no curada y que el producto retiene satisfactoriamente su forma. De preferencia, el polímero dispersible en agua tiene un efecto apreciable sobre la viscosidad del agua a un pH cercano a la neutralidad. Preferiblemente, la viscosidad
15 de la dispersión o solución en agua se aumenta considerablemente en presencia de álcalis, por ejemplo en presencia de hidróxido de amonio o los hidróxidos metálicos alcalinos.

 Cuando un polímero que de otro modo es apropiado
20 no posee en cantidad suficiente la propiedad o propiedades necesarias de facilitar la homogenización y/o la conformación de la composición no curada y/o la retención de la forma de un producto moldeado, entonces podrá usarse en la
 composición cementosa no curada otro ingrediente auxiliar
25 que no tiene una o más de estas propiedades. Dichos ingre-

dientes incluyen, por ejemplo, los éteres hidroxialquilo de celulosas, óxidos de polietileno o pirrolidona de polivinilo.

5 Mediante el siguiente método de ensayo se puede comprobar si un polímero es apropiado para facilitar la homogenización y/o conformación y/o retención de forma de una composición cementosa no curada:

10 Se forma un grueso disco de una masa de 100 g de una composición que comprende cemento, agua y polímero mezclados en proporciones elegidas en un mezclador de movimiento planetario y se coloca en el centro de una placa de Perspex de 79,37 mm de espesor. Se coloca una placa similar de Perspex de peso conocido sobre la pasta de cemento y se colocan espaciadores de 79,37 mm de espesor entre las
15 placas, y luego se aprietan una contra la otra. Se mide la superficie cubierta por la composición y si dicha superficie no es de $60 \text{ cm}^2 \pm 5\%$, se vuelve a comenzar el ensayo, ajustando la masa de pasta debidamente.

20 Se quitan los espaciadores y se aplica un peso conocido sobre la placa superior (sobre el centro del disco de material) a fin de apretar las placas una junto a la otra. Cuando la composición ya no se extiende más, se mide su superficie y se aplica una nueva carga a la superficie superior. Se repite este proceso hasta que la superficie
25 cubierta por la pasta de cemento sea aproximadamente tres

veces la superficie del comienzo.

El esfuerzo de corte de la composición por cada
pesada en kg/cm^2 se calcula tomando la superficie cubierta
y la carga aplicada. Luego se grafica el logaritmo común
5 del esfuerzo de corte o tensión de cizalla contra la super-
ficie en centímetros cuadrados cubierta por la muestra. Se
ha comprobado que un material apropiado debe tener una ten-
sión de cizalla inicial de $0,05 \text{ kg/cm}^2$ y preferiblemente de
 $0,1 \text{ kg/cm}^2$. Donde el trazo de la tensión de cizalla con
10 respecto a la superficie es lineal, la inclinación debe ser
por lo menos de $0,00176 \text{ kg/cm}^2$, y cuando no es lineal debe
ser cóncavo hacia el eje x. Si la inclinación es mayor de
 $0,1 \text{ kg/cm}^2$ o el trazo es cóncavo hacia arriba, se encon-
trará que en un proceso de extrusión, por ejemplo, la com-
15 posición se tornará más difícil de extruir al aumentarse
la presión aplicada.

Preferiblemente, el polímero dispersible en agua
que contiene grupos carboxilo de la presente invención tiene
un contenido total de carboxilo equivalente por lo menos a
20 100 y, mejor aún, por lo menos a 200 mg KOH/g de polímero.
De preferencia, el contenido máximo de carboxilo del polí-
mero es equivalente a un máximo de 780 mg KOH/g de polímero,
y mejor aún, a un máximo de 700 mg KOH/g y, todavía mejor,
a un máximo de 500 mg KOH/g. El pK_a de un ácido HA se de-
25 riva de $\text{pK}_a = -\log_{10} K_a$ donde $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$.

Los polímeros dispersibles en agua especialmente apropiados, tal como se definen en la presente, son polímeros de adición y dichos polímeros generalmente son copolímeros. También pueden usarse polímeros de condensación que
5 contienen grupos carboxilo u otros polímeros que contienen carboxilo.

Los copolímeros de adición apropiados incluyen copolímeros de metacrilato de metilo con ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico o ácidos
10 carboxílicos no saturados similares; copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de etilo, acrilato de 2 etilhexilo, acrilato de butilo o ésteres de ácido acrílico similares, junto con ácidos del tipo antedicho; copolímeros de acetato de vinilo con ésteres de ácido acrílico, ácido
15 metacrílico, ácido crotonico u otro ácido no saturado similar, posteriormente modificados para producir grupos carboxilo; copolímeros de acetato de vinilo con ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácidos no saturados similares o sales de dichos ácidos; copolímeros de pirrolidona de vinilo con ácido acrílico, ácido metacrílico,
20 ácido crotonico u otro ácido no saturado similar, y que también puede incluir ésteres de estos ácidos como monómeros; copolímeros de anhídridos de ácidos no saturados, tales como ácido maleico, con monómeros no saturados apropiados tales como estireno, diisobutileno, éter metil vinilo;
25

5 polímeros y copolímeros de acrilamida, metacrilamida y acrilonitrilo parcialmente hidrolizados; copolímeros injertados de óxido de polietileno con copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, etc., y acrilato de metilo, metacrilato de metilo.

10 De preferencia, el polímero de adición comprende mitades de ácido acrílico o metacrílico. Los polímeros particularmente apropiados son aquellos en los que en la forma de ácido libre pueden existir como una dispersión fina y estable de partículas de polímero en agua.

Preferiblemente, el peso molecular del polímero dispersible en agua en un aspecto de la invención es superior a 100.000 (promedio de viscosidad).

15 Todos los polímeros antedichos pueden, opcionalmente, incluir monómeros degradados disfuncionales tales como divinil benceno, y pueden usarse mezclas de los polímeros.

20 Los polímeros apropiados que pueden obtenerse en el comercio son: "Rohagit S", que, según se cree, es un copolímero de adición basado sobre ácido acrílico (que contiene aproximadamente un 60% por peso de ácido acrílico), que tiene un valor pK_a de 6,4 y un contenido de carboxilo equivalente a 397 mg KOH/g de polímero; "Viscalex" HV30 (Allied Colloids Limited) que, según se cree, es un copolímero de adición basado sobre metacrilato de metilo/acri-

25

lato de etilo/ácido acrílico, que tiene un pK_a de 6,6 y un contenido de carboxilo equivalente a 247 mg KOH/g de polímero; y "Primal" ASE-60 (Rohm & Haas), que es un copolímero acrílico degradado con un pK_a de 6,6 y un contenido de carboxilo equivalente a 238 mg KOH/g de polímero.

La expresión "cemento hidráulico" significa los cementos que comprenden uno o más compuestos que son una combinación de uno o más de los elementos calcio, aluminio, silicón, oxígeno y/o azufre y que se fraguan y endurecen por reacción de estos compuestos con agua. Esta definición incluye los cementos comúnmente clasificados como cementos Portland, tales como el cemento Portland común, los cementos de fraguado rápido y extrarrápido, el cemento Portland resistente al sulfato y otros cementos Portland modificados; los cementos comúnmente conocidos como cementos aluminosos, los cementos con elevado contenido de alúmina o cementos de aluminato de calcio; el yeso; los cementos puzolánicos y variedades de los cementos antedichos conteniendo pequeñas cantidades de acelerantes, retardantes, agentes inclusores de aire, etc. Pueden usarse mezclas de estos cementos.

Cuando las composiciones cementosas no curadas de esta invención como las que se describen precedentemente se curan y secan, sus productos tienen un elevado coeficiente de ruptura. Dicho coeficiente de ruptura suele ser

de mayor valor que cuando se usan los polímeros descritos en nuestra solicitud de patente anterior, por ejemplo hidroxil propil metil celulosa. Por otra parte, los polímeros de la presente invención pueden ser más baratos que otros tales como los éteres de celulosa.

Por lo tanto, de acuerdo con otros aspectos de la presente invención, proveemos composiciones cementosas curadas y opcionalmente moldeadas obtenidas por curado y opcionalmente moldeo de las composiciones cementosas homogéneas no curadas que se describen más arriba; y métodos de producir dichas composiciones y artículos moldeados. Las composiciones curadas tienen mejores propiedades.

Las condiciones de curado se eligen con miras a maximizar el coeficiente de ruptura del producto, y en los ejemplos que siguen se describen las condiciones apropiadas.

Las composiciones y los artículos de la presente invención pueden incluir fibras, por ejemplo de nilón, poli propileno o vidrio. Preferiblemente, las composiciones y los artículos contienen no más del 1% de fibra mineral y, de preferencia, están exentas de fibras de amianto, dado el peligro que éstas presentan para la salud. Una ventaja de esta invención es que pueden producirse artículos exentos de amianto, de un alto coeficiente de ruptura, en reemplazo de artículos similares en los que se ha usado tradicionalmente el amianto.

Las composiciones y artículos de la presente invención pueden incluir fibras en una proporción inferior, igual o mayor que la fracción de volumen crítico de la fibra.

5 Las composiciones y artículos de la presente invención pueden incluir un agregado, tal como se describe más arriba.

Asimismo, pueden comprender otros ingredientes que se sabe son usados en composiciones cementosas, tales
10 como pigmentos y látexes poliméricos.

Con respecto a la homogenización y el moldeado de los ingredientes (a), (b) y (c) por un proceso que comprende la extrusión, las presiones de extrusión preferidas son de 500 a 7500 libras por pulgada cuadrada (35,1535 a 527,303
15 kg/cm²), o mejor aún de 2000 a 5000 libras por pulgada cuadrada (140,614 a 351,535 kg/cm²) (en extrusor de ariete) y 500 a 1500 libras por pulgada cuadrada (35,1535 a 105,461 kg/cm²) (en extrusor de tornillo).

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son por peso,
20 salvo indicación contraria.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la mejora del coeficiente de ruptura cuando se reemplaza hidroxil propil metil celu-

losa, un típico polímero dispersible en agua ejemplificado en nuestra anterior solicitud de patente, por un polímero acrílico de adición degradado que contiene grupos carboxilo.

- 5 (a) Se pesaron y mezclaron los siguientes ingredientes en un mezclador Werner-Pfleiderer:

		<u>Partes por peso</u>
	Cemento Portland de fraguado rápido	100
10	Cemento con elevado contenido de alúmina (Ciment fondu)	5
	Agua	19,32
15	Un copolímero acrílico degradado de adición, con carboxilo equivalente a 238 mg KOH/g y pKa 6,6 (en venta comercial bajo la marca "Primal" ASE-60)	1,68
20	Fibra de nilón (20 denier/10 mm de largo)	0,5

- 25 Se continuó mezclando durante 20 minutos, cuando la composición tenía una contextura desmenuzable. Luego se colocó el material en el tambor del extrusor de ariete, se evacuó aire bajo vacío de 740 a 760 mm de mercurio durante 3 minutos. Luego se extruyó el material a través de un

troquel de 14 mm de diámetro a una presión de 24,7 MPa. Se colocaron muestras del material extruído en bolsas de politeno herméticamente cerradas y se dejaron fraguar durante 24 horas. Luego se colocaron en una cámara de nebulización durante 7 días y por último se dejaron secar en una atmósfera de humedad relativa de 50 a 55% a una temperatura de 20°C. Las muestras curadas se sometieron luego a una prueba de flexión de 3 puntos y se calculó el coeficiente de ruptura aplicando la teoría de flexión de Euler-Bernouli. El coeficiente medio de ruptura de las muestras fue de 35,7 MN/m².

(b) Se comprobó que muestras curadas preparadas en forma similar a la descripta en el párrafo precedente, pero usando una hidroxí propil metil celulosa disponible en el comercio ("Celacol" HPM-15000 DS) en lugar del copolímero acrílico degradado tenía un coeficiente medio de ruptura de 32,6 MN/m².

Ejemplo 2

Se pesaron los siguientes ingredientes, se mezclaron y extruyeron como se describe en el ejemplo 1(a):

		<u>Partes por peso</u>
	Cemento Portland de fraguado rápido	100
	Cemento con elevado contenido de alúmina (Ciment fondu)	.5
5	Agua)	19,32
	Un copolímero de adición comercial,) agregados	
	que se presume sea metacrilato de) juntos co	
	metilo/acrilato de etilo/ácido acrí) mo una	
	lico, con un contenido de carboxilo) dispersión	1,68
10	equivalente a 247 mg KOH/g de polí-) del 8% por	
	mero y pKa de 6,6 ("Viscalex" HV30)) peso	
	Fibra de nilón (20 denier/10 mm de largo)	0,5

15 Cuando se dejó curar y secar como se describe en el ejemplo 1(a) y cuando se sometió a la prueba de flexión de 3 puntos, el coeficiente medio de ruptura de varias muestras preparadas con los ingredientes arriba citados fue de 40,5 MN/m².

Ejemplo 3

20 En este ejemplo se agregó un polímero de adición en su forma ácida en suspensión acuosa espesa al cemento hidráulico.

Se pesaron los siguientes ingredientes, se mez-

clararon, extruyeron, curaron y secaron, como en el ejemplo 1(a).

		<u>Partes por peso</u>
5	Cemento Portland de fraguado rápido	100
	Cemento con elevado contenido de alúmina (Ciment fondu)	5
10	Un copolímero acrílico basado sobre) aproximadamente 60% por peso de áci) do acrílico con un contenido de car) boxilo equivalente a 397 mg KOH/g) de polímero y un pKa de 6 (en venta) comercial con la marca "Rohagit" S) (MV))) agregados) juntos) como) suspensión) acuosa) espesa) al 4%
15	Agua)	20,26
	Fibra de nilón (20 denier/10 mm de largo)	0,5

El coeficiente medio de ruptura de varias mues-
tras curadas y secas preparadas como se describe más arriba
era de 34,1 MN/m².

Ejemplo 4

En este ejemplo se ilustra el uso en un proceso
de extrusión de un polímero que contiene grupos carboxilo,
con un contenido de carboxilo equivalente a menos de 50 mg

KOH/g de polímero, es decir, no de acuerdo con la invención. El coeficiente de ruptura del producto fue mucho menor que cuando el contenido de carboxilo del polímero era equivalente a un valor superior a 50 mg KOH/g.

5 Se mezclaron los siguientes ingredientes como en el ejemplo 1(a):

	<u>Partes</u> <u>por peso</u>
Cemento Portland de fraguado rápido	100
10 Cemento de alto contenido de alúmina (Ciment fondu)	5
15 Un copolímero comercializado de ace- tato de vinilo/ácido crotonico con) un contenido de carboxilo equivalen) agregados te a 36 mg KOH/g de polímero) juntos co ("Vinamul" 6000)) no una) dispersión) al 8%	1,56
Agua)	17,94
Fibra de nilón (20 denier/10 mm de largo)	0,5

20 Se cargó la mezcla en el extrusor de ariete y se extruyó a una presión de 8,6 MPa. La resistencia del extrudado antes de curado era baja. Una vez curado y secado, como en el ejemplo 1(a), se obtuvo un coeficiente medio de ruptura de $15,7 \text{ MN/m}^2$

Ejemplo 5

Se pesaron los siguientes ingredientes y se mezclaron en la forma que se describe en el ejemplo 1(a):

		Partes por peso
5	Cemento Portland de fraguado rápido	100
	Cemento de elevado contenido de alúmina	5
	Agua	19,32
10	Un polímero acrílico conteniendo un grupo carboxilo no degenerado con un contenido de carboxilo equivalente a 483 mg KOH/g de polímero y un pKa de > 6. ("Primal" ASE 95; obtenible de Rohm & Haas)	1,68
15	Fibra de nilón picada (20 denier/10 mm de largo)	0,5

Se cargó la mezcla en el tambor de un extrusor de ariete, se evacuó aire durante 3 minutos y luego se extruyó a una presión de 34,5 MPa.

Una vez curado y secado como en el ejemplo 1(a) se sometieron varias muestras a una prueba de flexión de 3 puntos, dando un coeficiente medio de ruptura de 40 MN/m². Se obtuvo un resultado similar cuando se reemplazó el ce-

mento de alto contenido de alúmina por un peso igual de cemento Portland de fraguado rápido.

Ejemplo 6

5 En este ejemplo se neutralizó con amoníaco una dispersión acuosa de polímero que contenía grupos carboxilo antes de agregarla al cemento.

Se diluyeron con agua 1000 partes de una emulsión comercial de un polímero acrílico que contenía grupos carboxilo, con un contenido de carboxilo equivalente a 219 mg KOH/g de polímero y $pK_a > 6$ ("Primal" ASE 75) para obtener una solución de 8% de sólidos. Luego se neutralizó completamente con 75 partes de solución de amoníaco concentrada ("amoníaco 880" al 35% peso/peso de NH_3).

Después se pesaron los siguientes ingredientes:

	<u>Partes por peso</u>
15	
Cemento Portland de fraguado rápido	100
Cemento de alto contenido de alúmina (Ciment fondu)	5
20 "Primal" ASE 75 diluido, neutralizado con amoníaco	21
Fibra de polipropileno (3 denier/10 mm de largo)	0,5

Se mezclaron perfectamente los ingredientes en un mezclador Werner-Pfleiderer y luego se cargaron en el tambor de un extrusor de ariete. Se evacuó bajo vacío de 740 a 760 mm de mercurio durante 3 minutos. Luego se extruyó el material a través de un troquel tubular de 14 mm de diámetro a una presión de 14,7 MPa (150,456 kg/cm²). Se dejó fraguar el material extruido durante 24 horas cerrado herméticamente en bolsas de polieteno y luego se colocó en una cámara de nebulización durante 7 días secándolo posteriormente a una humedad relativa del 50% y una temperatura de 20°C durante 14 días. Luego se sometieron muestras a una prueba de flexión de 3 puntos y se calculó el coeficiente de ruptura aplicando la teoría de flexión de Euler-Bernoulli.

El coeficiente medio de ruptura de las muestras fue de 35,5 MN/m²

Ejemplo 7

El siguiente ejemplo ilustra el uso de un polímero conteniendo carboxilo, soluble en agua, dispersado en presencia de hidróxido de sodio.

Se neutralizó completamente una cantidad de polímero acrílico degradado comercializado bajo el nombre de "Primal" ASE 95, que contiene grupos carboxilo y tiene un contenido total de carboxilo equivalente a 480 mg KOH/g, con solución de hidróxido de sodio y se ajustó la concen-

tracción a un 8% de sólidos poliméricos. Luego se tomaron los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

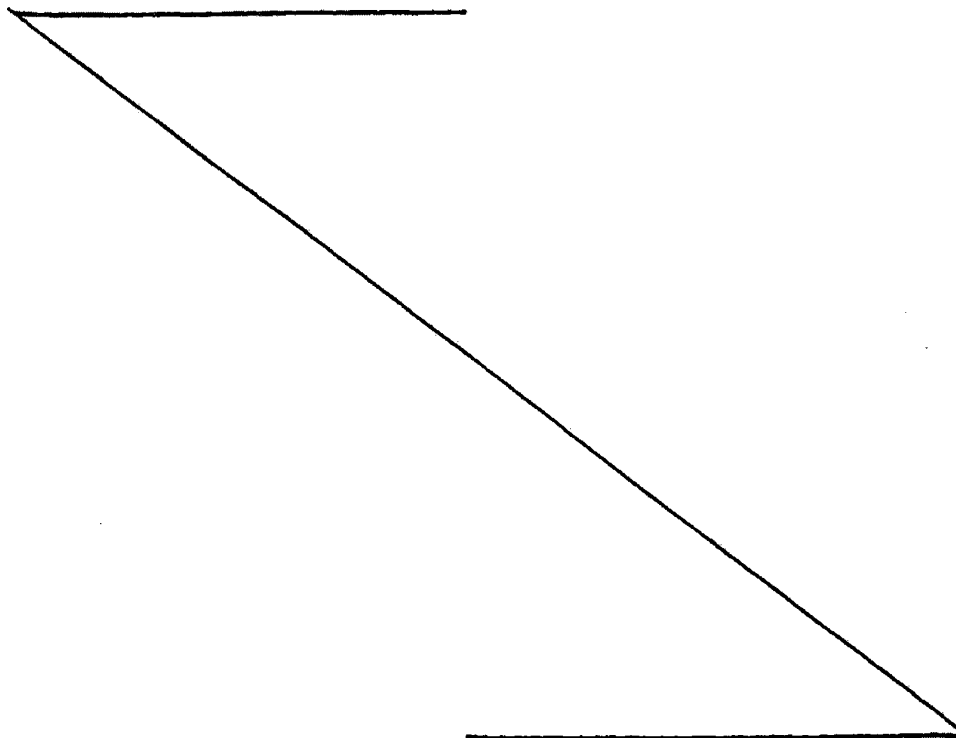
		<u>Partes por peso</u>
5	Cemento Portland de fraguado rápido	100
	Cemento de alto contenido de alúmina (Ciment fondu)	5
10	"Primal" ASE 95 diluido, neutralizado (equivalente a 1,60 partes por peso de polímero y 18,4 partes por peso de agua)	20
	Fibra de polipropileno (3 denier, 10 mm de largo)	0,5

Se mezclaron estos componentes durante 20 minutos en un mezclador Werner-Pfleiderer para obtener una masa blanda. Luego se cargó este material en el tambor de un extrusor de ariete. Se evacuó aire durante 3 minutos bajo un vacío de 740 a 760 mm de mercurio. Luego se extruyó el material a través de un troquel tubular de 14 mm de diámetro bajo una presión de 23 a 25 MPa. Se dejó fraguar el material extruido en bolsas plásticas herméticamente cerradas durante 24 horas y luego se solidificó en una cámara de nebulización a 20°C durante 7 días. Por último, se secaron muestras del material extruido durante 14 días en

una atmósfera de humedad relativa del 50 % a 20°C. Luego se sometieron las muestras a una prueba de flexión de 3 puntos. El coeficiente medio de ruptura fue de 38,8 MN/m².

5 Se obtuvo un resultado similar cuando se reemplazó totalmente la mezcla de cemento Portland y cemento de alto contenido de alúmina por cemento Portland.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una composición cementosa homogénea sin curar, caracterizado porque comprende someter a extrusión y/o calandrado los siguientes componentes:

- 5 (a) un cemento hidráulico,
 (b) agua y
 (c) un polímero dispersable en agua elegido entre polímeros que contienen grupos carboxilo y que tienen un contenido total carboxilo equivalente a por lo menos 50 mg KOH/g de polímero y
10 que tienen un pKa del orden de 3 a 10;
realizándose dicha extrusión y/o calandrado bajo las siguientes condiciones:
- (i) la relación de agua a cemento hidráulico es de 10 a 28 partes en peso de agua por 100 partes de cemento hidráulico;
- 15 (ii) la relación del polímero dispersable en agua a cemento hidráulico es de 0,1 a 10 partes en peso de polímero dispersable en agua por 100 partes en peso de cemento hidráulico; y
- (iii) el polímero dispersable en agua se elige además en función del cemento hidráulico y de las proporciones seleccionadas
20 de agua y cemento hidráulico, para que sea adecuado a la hora de facilitar la homogenización y para producir un producto homogenizado que pueda ser conformado bajo presión y que retenga la forma, de manera que tras el curado y secado se obtenga una
composición cementosa curada, seca y opcionalmente conformada
25 que tiene un módulo de rotura superior a 15 MN/m².

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea de 0,1 a 3 partes en peso del polímero por 100 partes en peso de cemento hidráulico.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el contenido total mínimo carboxilo del polímero es equivalente a 100 mg KOH/g.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido carboxilo máximo del polímero es equivalente a 700 mg KOH/g.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero es un copolímero de adición.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero comprende mitades de ácido acrílico o ácido metacrílico.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el peso molecular del polímero es superior a 100.000.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se incorpora una fibra distinta al asbestos.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se incorpora fibra de nylon o de polipropileno.

10.- Procedimiento para Preparar una composición cementosa homogénea sin curar, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRA
Firmado: J. Suarez Diaz