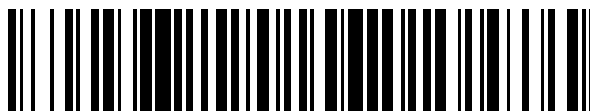


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 499**

51 Int. Cl.:

C04B 24/42 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 41/84 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2007** E 07106619 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** EP 1982964

54 Título: **Mezcla que contiene un compuesto de organosilicio y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2019

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
GISSLER-BLANK, SABINE;
STANDKE, BURKHARD y
KEHRER, ULF

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 725 499 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

Mezcla que contiene un compuesto de organosilicio y su uso

5 La presente invención se refiere al uso de mezclas a base de al menos un polímero soluble en agua y un compuesto de organosilicio para la protección de sustratos frente a la corrosión, a mezclas a base de al menos un polímero soluble en agua y un compuesto de organosilicio así como a un procedimiento para la producción de estas mezclas.

10 En química, corrosión designa la reacción química de un material con sustancias de su entorno, produciéndose una variación medible en el material. Por regla general, el material es un metal. Sin embargo, el término también puede emplearse para otros materiales tales como vidrio, hormigón, mortero y otros materiales de construcción minerales. Hay diferentes tipos de corrosión, tal como, por ejemplo, corrosión por oxígeno, que provoca la formación de una capa de óxido tal como, por ejemplo, herrumbre, corrosión por hidrógeno, también denominada corrosión por ácido, fragilización por hidrógeno, corrosión del vidrio, por lo que se entiende la variación estructural de la superficie de
15 vasos de bebida y otros objetos de vidrio y que puede reconocerse ópticamente por un velo lechoso-grisáceo que ya no puede eliminarse, así como corrosión anaerobia bacteriana.

20 Para inhibir este fenómeno, hay un gran número de diferentes inhibidores de la corrosión, que se han propuesto en particular para la protección del acero en masas cementosas. Algunos están también en forma de polvo y pueden dosificarse en esta forma o como disolución.

Así, por ejemplo, el documento EP 1 176 125 A1 describe compuestos de ácido sulfónico aromáticos y sus sales de metal para su uso en hormigón y especialmente en morteros de reparación.

25 El documento GB 1 153 178 describe una combinación de cromato, nitrato o nitrito soluble en agua con una sal de una amina aromática o heterocíclica como inhibidor de la corrosión en masas de hormigón. A este respecto, en particular resulta desventajoso que en el caso de un alto contenido en cloruro en el hormigón tenga que incorporarse un porcentaje comparativamente alto de nitrito o nitrato, para ser eficiente. Tampoco resulta ventajoso que la sustancia activa se consuma progresivamente debido a una reacción de degradación.

30 Por lo demás, el documento JP 6 345 512 describe polvos metálicos, tal como Zn, Al, Mg, como inhibidor de la corrosión en cemento o cemento modificado con polímero.

35 Aunque todos estos productos son adecuados como inhibidor de la corrosión para la protección del acero en masas cementosas, no tienen ninguna influencia o ninguna influencia esencial sobre las propiedades repelentes del agua de tales masas de construcción.

40 Para cumplir con este requisito, el documento US 20040103814 A1 usa una mezcla de agente de hidrofobización, una o varias alcanolaminas, y opcionalmente inhibidores de la corrosión, planteándose requisitos específicos al agente de hidrofobización. Sin embargo, estos sistemas son líquidos y por consiguiente no pueden dosificarse a una mezcla de mortero seco en forma de polvo. Además, tienen que dosificarse tanto agentes de hidrofobización como inhibidores de la corrosión, para ejercer ambas funcionalidades en el mortero.

45 Los silanos y siloxanos como agentes de hidrofobización se conocen ya desde hace décadas. Por regla general solo pueden obtenerse en forma líquida y se aplican como agentes de tratamiento sobre el hormigón fraguado. Dado que tales agentes se aplican en la mayoría de los casos mediante procedimientos de pulverización, se necesitan además con frecuencia varias etapas de aplicación, para llegar al consumo de producto perseguido, es decir el grado de aplicación deseado. Esto no solo requieren mucho tiempo, sino que se depende también mucho de las condiciones meteorológicas. Así, por ejemplo, no debería llover ni hacer mucho viento. Para poder aplicar cantidades mayores, se han desarrollado las denominadas "cremas". Sin embargo, estas conducen en general a un peor comportamiento de penetración de la sustancia activa en el sustrato, lo que tiene un efecto negativo en particular en el caso de sustratos muy densos, tal como el hormigón. Además, en el caso de sustancias activas con un grado de oligomerización mayor puede producirse una tinción o al menos un brillo no deseado o un aspecto oleoso de la superficie de sustrato, provocándose esto por la ausencia de penetración de oligómeros superiores en el sustrato.

55 Además requieren las sales de deshielo o también entornos marítimos que contiene cloruro en la protección de hormigón, especialmente para hormigón armado así como para armaduras de acero, requieren más de solo una hidrofobización, dado que los metales corroídos en cuerpos de construcción pueden perjudicar de manera decisiva la capacidad de carga de obras de construcción.

60 Por el documento EP 1 205 481 A2 se conocen mezclas de n-propiletaxisiloxanos así como sus emulsiones para la impregnación de superficies de sustrato minerales. Estas mezclas se aplican en forma líquida sobre las superficies endurecidas, siendo a menudo necesario, o al menos de ayuda, una aplicación múltiple.

65 En el documento EP 0 916 627 A1 se describe un aditivo para su utilización en la construcción, compuesto por agua potable, hidroxietilcelulosa, agente antiespumante, que puede ser una silicona, y dióxido de titanio. Si se aplica con

un aglutinante sobre una superficie, esta capa puede sustituir al mortero y produce sobre una superficie metálica una capa aislante antiherrumbre. No se describen preparaciones en forma de polvo.

5 El documento EP 1 308 428 A2 describe el uso de silanos o preparaciones de silano líquidos como inhibidor de la corrosión, aplicándose estos esencialmente sobre la superficie del sustrato endurecido. No se describen silanos ni preparaciones de silano en forma de polvo.

10 El documento EP 0 913 370 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de un hormigón hidrofobizado homogéneo, también denominado hidrofobización en masa, reduciéndose de este modo también claramente la absorción de disoluciones de NaCl. Para ello se añade una emulsión acuosa que contiene compuestos de organosilicio hidrolizables, que contiene al menos un alcoxisilano y dado el caso un compuesto de organosilicio que actúa como tensioactivo. Estos sistemas son líquidos y no pueden pasarse sin más a una forma de polvo, lo que dificulta su almacenamiento y transporte, en particular a temperaturas por debajo del punto de congelación. Además no es posible producir morteros secos y/o compuestos en forma de polvo para la producción de hormigón, que contengan tales sistemas.

15 El documento EP 0 228 657 A2 enseña, entre otros, el uso de polvos libres de agua redispersables en agua o solubles en agua, que se basa en al menos un compuesto de silicio orgánico, como aditivos para revoques, aglutinantes hidráulicos, barro o pinturas, disuelto en agua para la hidrofobización de productos a granel o como aglutinante para sustancias inorgánicas u orgánicas de partículas finas. No se menciona el uso de estos polvos para la hidrofobización de sistemas cementosos y/o para la protección de los sistemas frente a la corrosión, en particular de metal, que está rodeado por materiales de construcción minerales. Además, estos polvos no pueden producirse sin problemas, lo que dificulta adicionalmente su producción, almacenamiento y uso.

20 El documento FR 2 870 851 A se refiere a un agente dispersable en agua, que repele el agua a base de agentes repelentes insolubles en agua y no miscibles con agua tales como poliorganosiloxanos, que se emulsionaron previamente con una composición copolimérica anfífila soluble en agua. Esta composición puede pasarse a una forma sólida mediante secado. No se menciona el uso de estos agentes para la protección de sistemas frente a la corrosión, en particular de metal, que está rodeado por materiales de construcción minerales.

25 En el documento EP 0 811 584 A1 se mencionan materiales en forma de polvo cementosos, que contienen un aditivo de hidrofobización granulado, que contiene del 5 al 15% en peso de un componente de organopolisiloxano, del 10 al 40% en peso de un aglutinante soluble en agua o dispersable en agua y del 50 al 80% en peso de una partícula de soporte. El material cementoso provoca hidrofobia. No se menciona que estos productos puedan usarse para la protección frente a la corrosión. También resulta desventajoso que el organopolisiloxano responsable principalmente de la hidrofobia solo está presente en cantidades muy reducidas en el aditivo. Por tanto, tiene que utilizarse correspondientemente una cantidad mayor, lo que a su vez puede conducir a efectos desventajosos por los otros componentes, tal como el aglutinante y la partícula de soporte.

30 Por desgracia, todas estas medidas para la provisión y para la obtención de obras de construcción no son suficientes y por tanto no cumplen los altos requisitos. En particular, el tratamiento superficial o la hidrofobización de piedras de construcción u obras de construcción con agentes y medidas conocidos hasta la fecha no es suficientemente eficaz para la reducción de la corrosión de los materiales, en particular de armaduras de acero. Se conoce ampliamente que, además de grietas de tensión, en primer lugar en particular por influencias ambientales y meteorológicas la sustancia de construcción se agrieta o se desmenuza, con lo que las sustancias que penetran en el cuerpo de construcción conducen al daño adicional de las construcciones.

35 Por tanto, se planteó el objetivo de poner a disposición un material para la protección de materiales frente a la corrosión, que pueda añadirse en particular en forma de polvo a formulaciones secas, pero que también pueda utilizarse como preparación líquida. Es importante que el polvo pueda producirse fácilmente así como sea estable en almacenamiento. Una vez añadido a una formulación seca, esta debe poder humectarse bien y el material debe dispersarse, redispersarse o disolverse bien, para garantizar una distribución rápida y óptima. Es importante que el material pueda desplegar completamente su acción en la matriz desleída con agua. Además, no debe presentar ninguna propiedad tóxica y no experimentar ninguna interacción o solo una muy reducida con el componente de fraguado hidráulico, de modo que, por ejemplo, no se produzca ningún retardo del fraguado del componente de fraguado mineral.

40 Este objetivo complejo pudo alcanzarse sorprendentemente mediante el uso de una mezcla dispersable, redispersable o soluble en agua (denomina a continuación también brevemente polvo), a base de al menos un polímero soluble en agua y al menos un compuesto de organosilicio, para la protección de sustratos frente a la corrosión. Así, el objetivo se alcanzó ventajosamente según la invención de manera correspondiente a las indicaciones de las reivindicaciones.

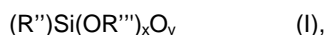
45 Por tanto, el objeto de la presente invención es una mezcla dispersable, redispersable o soluble en agua así como su uso para la protección de sustratos frente a la corrosión, a base de

(i) al menos un polímero soluble en agua y

(ii) al menos un compuesto de organosilicio con al menos un enlace Si-O-Si

5 ascendiendo el contenido en polímero orgánico (i) a de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 80% en peso con respecto a la suma del polímero orgánico (i) y del compuesto de organosilicio (ii), siendo el compuesto de organosilicio una mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos, conteniendo la mezcla oligomérica del 50 al 100% en peso de alquilalcoxisiloxanos y presentando esta esencialmente un grado de oligomerización de desde 2 hasta 20, y

10 cumpliendo la mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos la fórmula molecular



15 en la que los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 1 a 18 átomos de C, preferiblemente metilo, etilo, propilo, hexilo, octilo, hexadecilo, en particular n-propilo, los grupos R''' son iguales o diferentes y R''' representa un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de C, preferiblemente metilo, propilo, butilo, en particular etilo, y siendo $1,0 < x < 2,0$ y $0,5 < y < 1,0$ con la condición $(2y + x) = 3$.

20 El contenido en polímero orgánico (i), con respecto a la suma del polímero orgánico (i) y del compuesto de organosilicio (ii) asciende preferiblemente a desde el 40 hasta aproximadamente el 70% en peso, en particular desde el 45 hasta el 60% en peso.

25 Las mezclas según la invención o mezclas usadas según la invención se basan preferiblemente en al menos un componente (i) de la serie poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidonas, almidones, derivados del almidón, poli(acrilatos), polimetilacrilatos, polimaleinatos, éteres de celulosa solubles en agua, poli(óxidos de etileno) solubles en agua, proteínas solubles en agua – por mencionar solo algunos ejemplos. Sin embargo también pueden utilizarse otros polímeros solubles en agua distintos del componente (i).

30 Como componente (ii) pueden utilizarse un número sumamente grande de compuestos de organosilicio, equiparándose en el marco de la presente invención "organofuncional" con "organo", lo que significa que el compuesto de silicio presenta al menos un sustituyente con al menos un átomo de carbono. A este respecto, los compuestos de organosilicio preferidos se seleccionan del grupo de los silanos, polisilanos, ésteres de silano, siloxanos, siliconas y/o ésteres de ácido silícico organofuncionales. En particular, dichos compuestos de organosilicio pueden utilizarse como componentes individuales, como mezclas de al menos dos silanos organofuncionales, como mezclas de al menos dos siloxanos organofuncionales o como mezclas de, por ejemplo, al menos un silano organofuncional y al menos un siloxano organofuncional.

40 A menudo resulta ventajoso, pero no es obligatorio, que dicho compuesto de organosilicio se encuentre en forma líquida y que el punto de ebullición a presión normal del compuesto de organosilicio utilizado no sea demasiado bajo, preferiblemente de aproximadamente 100°C o más. Pueden ser solubles, insolubles o solo parcialmente solubles en agua. A este respecto, a menudo se prefieren compuestos, que no presentan o presentan solo una solubilidad en agua limitada, por ejemplo, ésteres de ácido silícico de fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_4$, polisilanos de fórmula $\text{R}_3\text{Si}(\text{SiR}_2)_n\text{SiR}_3$ siendo R igual a n = de 0 a 500, prefiriéndose n = de 0 a 8, di-, oligo- y polisiloxanos o sus mezclas de fórmula general o fórmula molecular $\text{R}_c\text{H}_d\text{Si}(\text{OR}')_e(\text{OH})_f\text{O}_{(4-c-d-e-f)/2}$ siendo c = de 0 a 3, d = de 0 a 2, e = de 0 a 3, f = de 0 a 3 y siendo la suma c+d+e+f como máximo 3,5, representando en cada caso R' independientemente un resto alquilo o alcoxialquileo con de 1 a 4 átomos de C y significando preferiblemente metilo o etilo, siendo los grupos R iguales o diferentes y representando restos alquilo ramificados o sin ramificar con de 1 a 22 átomos de C, restos cicloalquilo con de 3 a 10 átomos de C, restos alquileo con de 2 a 4 átomos de C, restos arilo, aralquilo, alquilarilo con de 6 a 18 átomos de C, pudiendo estar sustituidos dichos restos R también con halógenos, tal como F o Cl, con grupos éter, tioéter, éster, amida, nitrilo, hidroxilo, amina, carboxilo, ácido sulfónico, epóxido, anhídrido de ácido carboxílico y carbonilo, pudiendo tener en el caso de los polisilanos R también el significado OR'.

55 Los compuestos de organosilicio preferidos según (ii) son en particular mezclas de alquilalcoxisiloxanos de fórmula molecular $(R'')\text{Si}(\text{OR}''')_x\text{O}_y$ siendo $0 < x < 2$ y $0,5 < y < 1,5$, preferiblemente $1,0 < x < 2,0$ y $0,5 < y \leq 1,0$ con la condición $(2y + x) = 3$, y siendo los grupos R'' iguales o diferentes y representado R'' un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 1 a 18 átomos de C, siendo además los grupos R''' iguales o diferentes y representando R''' un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de C, preferiblemente H, metilo, etilo, propilo.

60 Por lo demás, como compuestos de organosilicio según (ii) se prefieren tetraalcoxisilanos, alquiltrialcoxisilanos, dialquildialcoxisilanos, pudiendo haber como grupos alquilo grupos alquilo C₁ a C₂₀ lineales y/o ramificados y como grupos alcoxi C₁ a C₁₀ lineales y/o ramificados, usándose como estos últimos preferiblemente grupos metoxi, etoxi y/o i-propoxi. Además, en lugar de un grupo alquilo también puede utilizarse un grupo alquileo copolimerizable, tal como, por ejemplo, un grupo vinilo, alilo y/o (met)acrilato.

65

Ejemplos no limitativos de compuestos de organosilicio preferidos en el sentido de la presente invención son silanos o siloxanos organofuncionales de la serie de los alcoxisilanos, tales como hidrogenotrimetoxisilano, hidrogenotrietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano,

5 de los alquilsilanos, tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltripropoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n- e i-propiltrimetoxisilano, n- e i-propiltriethoxisilano, n- e i-butyltrimetoxisilano, n- e i-butyltriethoxisilano, n- e i-pentiltrimetoxisilano, n- e i-pentiltriethoxisilano, n- e i-hexiltrimetoxisilano, n- e i-octiltrimetoxisilano, n- e i-octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, octadeciltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, di-metildietoxisilano, n- e i-butylmetildimetoxisilano, n- e i-butylmetildietoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano e isobutylisopropildimetoxisilano,

de los vinilsilanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildialcoxisilano y viniltris-(2-metoxietoxisilano),

15 de los aminoalcoxisilanos, tales como 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometiltriethoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminoisobutyltrimetoxisilano, 3-aminoisobutyltriethoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano triaminofuncional y 3-(4,5-dihidroimidazolil)-propiltriethoxisilano, de los alcoxisilanos glicil éter o glicidilacilfuncionales, tales como 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano,

de los alcoxisilanos cloro y fluoroalquifuncionales, tales como tridecafluorooctiltriethoxisilano y tridecafluorooctiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, de los alcoxisilanos acril- o metacrilofuncionales, tales como acriloxipropiltrimetoxisilano, acriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxiisobutyltrimetoxisilano, 3-metacriloxiisobutyltriethoxisilano, 3-metacriloxi-2-metil-propiltrimetoxisilano y 3-metacriloxi-2-metil-propiltriethoxisilano, de los alcoxisilanos mercaptofuncionales, tales como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano, de los alcoxisilanos sulfano- o polisulfanofuncionales, tales como Bis-(triethoxisililpropil)-tetrasulfano, Bis-(trimetoxisililpropil)-tetrasulfano, Bis-(triethoxisililpropil)-disulfano, Bis-(trimetoxisililpropil)-disulfano, Bis-(triethoxisililpropil)-sulfano, Bis-(trimetoxisilylpropil)-sulfano, Bis-(triethoxisililpropil)-pentasulfano y Bis-(trimetoxisililpropil)-pentasulfano, pudiendo encontrarse en los organosilanos monoméricos mencionados anteriormente oligómeros correspondientes, condicionados por la hidrólisis, en una concentración de desde el 0,001 hasta el 5%, con respecto a la composición,

35 compuestos de organosilicio adicionales tales como beta-nitriletiltriethoxisilano, arilsilanos, en particular feniltriethoxisilano, pero también dipropildietoxisilano, trifeniilsilanol así como sus productos de condensación preferiblemente líquidos, silanos que contienen grupos sal de amonio cuaternaria, en particular de silanos o siloxanos aminofuncionales, silanos ácido carboxílico- y anhídrido de ácido carboxílico-funcionales, disilanos tales como dimetiltetraalcoxidisilano, tetrametildialcoxidisilano, trimetilttrialcoxidisilano o sus (co)condensados que pueden obtenerse en general a partir de los compuestos de cloro correspondientes. También se prefieren metilhidrogenopolisiloxanos con extremos ocupados con grupos trimetilsiloxi, polímeros mixtos con extremos ocupados con grupos trimetil-siloxi de unidades de dimetilsiloxano y metilhidrogensiloxano y dimetilpolisiloxanos que presentan en las unidades de extremo en cada caso un grupos hidroxilo unido a Si así como de los siloxanos organofuncionales, tales como siloxanos vinilfuncionales, siloxanos alquifuncionales, siloxanos vinil-/alquifuncionales (cocondensados), siloxanos metacrilofuncionales, siloxanos aminofuncionales, siloxanos aminoalquil-/alquifuncionales, siloxanos aminoalquil-/fluoroalquifuncionales o cocondensados correspondientes así como condensados, tal como pueden deducirse, por ejemplo, pero no exclusivamente, de los documentos EP 0 590 270 A, EP 0 716 127 A, EP 0 716 128 A, EP 0 748 357 A, EP 0 760 372 A, EP 0 814 110 A, EP 0 879 842 A, EP 0 846 715, EP 0 930 342 A, EP 1 101 787 A, EP 1 205 481 A, EP 1 304 345 A, WO 06/081891, WO 06/081892, WO 06/010666, DE 196 49 953 A, DE 196 49 955 A, DE 197 25 516 A, DE 198 18 923 A, DE 198 23 390 A, DE 198 34 990 A, DE 198 49 308 A, DE 199 04 132 A, DE 199 08 636 A así como DE 100 56 344 A, o ésteres de ácido silícico oligoméricos, por ejemplo, Dynasilan[®] 40 o aquellos del documento DE 27 44 726 C así como del documento DE 28 09 871 C, incluyendo hidrogenociclosiloxanos, por ejemplo, los denominados compuestos D_nH con un grado de oligomerización de n = de 2 a 20, en particular de n = de 4 a 6.

Sin embargo, la producción de dichos compuestos de organosilicio también puede tener lugar según procedimientos tal como se describen en Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2ª edición 1968, Weinheim y Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo E 20, págs. 1782 f, 2219 f, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.

60 Según la invención, una presenta mezcla puede añadirse de manera sencilla y rentable durante la producción de materiales de construcción minerales. En particular, las presentes mezclas o polvos pueden incorporarse o añadirse ventajosamente durante la preparación de masas de materiales de construcción a partir de los componentes individuales o aditivos o mezclas de materiales de construcción listas para usar *in situ*, es decir directamente en el sitio del procesamiento posterior de la masa de material de construcción, o durante la producción de mezclas de materiales de construcción en forma de polvo, listas para usar, por ejemplo, mezclas de hormigón, revoque o

mortero, o durante la producción de aditivos en forma de polvo, listos para usar, para masas de materiales de construcción, por ejemplo, cemento, cal, arena o adyuvantes de la reología.

El uso según la invención de las presentes mezclas protege a los sustratos, en particular metal, y/o materiales de construcción minerales naturales y/o producidos sintéticamente frente a la corrosión. Metales preferidos son el hierro y aleaciones de hierro, en particular acero así como aluminio y aleaciones de aluminio. El metal está rodeado por regla general por materiales de construcción minerales, por ejemplo, armaduras de acero en hormigón. Materiales de construcción preferidos son mortero, hormigón, revoques, masas para juntas, material de ladrillo, ladrillos, piedras de construcción, elementos constructivos y/o piedra natural, tal como arenisca caliza.

Preferiblemente se usan mezclas según la invención en y/o sobre materiales de construcción minerales, que están en contacto con metal, rodean o encierran metal. Se prefieren muy especialmente materiales de construcción minerales tal como hormigón, en particular hormigón armado, hormigón poroso, hormigón celular, hormigón espumado, elementos de construcción terminados de hormigón, mortero, revoques, masas para juntas, elemento de construcción de arenisca caliza, clínquer, ladrillo, losas y azulejos porosos, terracota, piedras naturales, fibrocementos, pavimentos, artículos de arcilla, obras de mampostería, fachadas, techos así como construcciones tales como puentes, instalaciones de puerto, edificios de viviendas, edificios industriales y edificios públicos, tales como aparcamientos, estaciones de tren o escuelas, pero también piezas acabadas, tales como traviesas o piedras en L.

Los materiales de construcción minerales que deben producirse sintéticamente contienen por regla general un aglutinante mineral, que usa al menos a) un aglutinante de fraguado hidráulico, en particular cemento, b) un aglutinante hidráulico latente, en particular escorias de altos hornos ácidas, puzolanas y/o metacaolín, y/o c) un aglutinante no hidráulico, que reacciona bajo la influencia de aire y agua, en particular hidróxido de calcio y/u óxido de calcio.

Como aglutinante de fraguado hidráulico se prefiere cemento, en particular cemento Portland, por ejemplo, según EN 196 CEM I, II, III, IV y V, sulfato de calcio en forma de alfa- y/o beta-semihidrato y/o anhidrita, y/o cemento fundido de alúmina. Como aglutinante hidráulico latente pueden utilizarse puzolanas, tales como metacaolín, metasilicato de calcio y/o escorias volcánicas, toba volcánica, trass, cenizas volantes, escorias de alto horno y/o polvo de sílice, que reaccionan hidráulicamente junto con una fuente de calcio, tal como hidróxido de calcio y/o cemento. Como aglutinante no hidráulico, que reacciona bajo la influencia de aire y agua, puede utilizarse en particular cal, en la mayoría de los casos en forma de hidróxido de calcio y/u óxido de calcio. Se prefieren sobre todo sistemas a base de cemento Portland puro o una mezcla de cemento Portland, cemento fundido de alúmina y sulfato de calcio, pudiendo añadirse en el caso de ambos sistemas dado el caso además aglutinantes hidráulicos y/o no hidráulicos latentes.

A menudo se prefieren aglutinantes o combinaciones de aglutinantes, que junto con agua generan un alto valor de pH. Esto provoca, cuando esté en contacto con un metal, en su superficie una capa pasiva oxidada, a la que puede unirse el compuesto de organosilicio.

Los aglutinantes minerales se mezclan normalmente con aditivos, que en ocasiones también se denominan cargas. Aditivos típicos son arenas y/o harinas cuarcíticas y/o carbonatadas tales como, por ejemplo, arena de cuarzo y/o harina de caliza, carbonatos, silicatos, mica, silicatos laminares y/o ácidos silícicos precipitados. Por lo demás pueden usarse cargas ligeras, tales como, por ejemplo, microesferas huecas de vidrio, polímeros, tales como esferas de poliestireno, aluminosilicatos, óxido de silicio, óxido de aluminio-silicio, silicato de calcio hidratado, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de aluminio hidratado, silicato de calcio-aluminio, silicato de calcio hidratado, dióxido de silicio y/o silicato de aluminio-hierro-magnesio, pero también arcillas tal como bentonita, pudiendo presentar las cargas y/o cargas ligeras también un color natural o generado artificialmente.

Si como compuesto de organosilicio se utilizan productos de silano que actúan de manera hidrofobizante, pueden mejorarse todavía claramente además mediante el efecto de hidrofobización conseguido las propiedades de corrosión de materiales de construcción así diseñados y construcciones con armaduras de acero o de metal correspondientes – también con respecto a las medidas de protección frente a la corrosión habituales en el mercado.

Sorprendentemente se encontró igualmente que la mezcla, además del uso según la invención como inhibidor de la corrosión, también puede utilizarse para la solidificación de piedras, manteniéndose inalteradas las propiedades y efectos hidrófobos.

En particular es sorprendente que, además de una acción de hidrofobización y/o de solidificación de piedras de agentes, que contienen silanos organofuncionales y/o siloxanos organofuncionales, puede conseguirse ventajosamente al mismo tiempo un efecto de inhibición de la corrosión, en particular de corrosión de metal o corrosión en hormigón, que entra en contacto con agua y sales, mediante la utilización de los polvos mencionados anteriormente en masas de reparación o en masas para la elaboración de piedras de construcción, elementos de construcción u obras de construcción. Por consiguiente, el uso según la invención incluye ventajosamente también que se evite al mismo tiempo la corrosión de metal y de piedra.

Además, en el caso de la aplicación de un polvo según la invención en tales masas pueden establecerse propiedades de solidificación de piedras buenas y en particular uniformes en el cuerpo de construcción posterior. También se mantienen inalteradas las propiedades y efectos hidrófobos.

5 Además resulta ventajoso que se use un polvo identificado con más detalle anteriormente o mezclas según la invención para la producción de masas minerales para fines de reparación en el campo de la construcción. También mediante una aplicación de este tipo puede suavizarse claramente un proceso de corrosión al menos en el transcurso temporal.

10 Un efecto de protección según la invención frente a la corrosión se consigue cuando la velocidad de corrosión se reduce en más de aproximadamente el 50%, preferiblemente en más de aproximadamente el 80%, en particular en más de aproximadamente el 90%, en comparación con materiales no protegidos. La velocidad de corrosión se determina, por ejemplo, en el caso de una armadura de acero mediante las corrientes de corrosión observadas con respecto al hormigón no protegido correspondiente.

15 Las cantidades utilizadas de una mezcla según la invención en el hormigón, con respecto al contenido en sólidos de la mezcla y el porcentaje de cemento en el hormigón, puede alcanzar hasta el 5% en peso o más, debiendo tenerse en cuenta que se mantengan las eventuales disposiciones normativas. Preferiblemente, las cantidades utilizadas se ajustan de tal manera que se obtenga una protección frente a la corrosión óptica para el uso según la invención. Por consiguiente puede utilizarse un alto contenido en sustancia activa de compuesto de organosilicio, sin influir esencialmente en las otras propiedades del hormigón, pudiendo mantenerse también sin problemas las directrices de construcción.

20 Las cantidades utilizadas de una mezcla según la invención en morteros, con respecto al contenido en sólidos de la mezcla y el porcentaje seco del mortero, ascienden a desde el 0,1 hasta el 10% en peso, pudiendo utilizarse para usos especiales también cantidades mayores. Preferiblemente se utilizan del 0,1 al 3% en peso de la mezcla.

25 Las mezclas según la invención, que actúan sorprendentemente bien como inhibidores de la corrosión, se incorporan normalmente en masas de fraguado hidráulico, añadiéndose durante la producción de los materiales de construcción minerales por regla general junto con los otros componentes.

30 Las mezclas según la invención se encuentran por regla general en forma de polvo. Así, pueden procesarse de manera especialmente sencilla y económica en morteros secos, revoques secos y/o mezclas previas secas correspondientes para hormigón, tal como, por ejemplo, cemento, en particular cementos modificados. Esto posibilita una dosificación especialmente buena y una distribución muy uniforme de la mezcla en la masa de material de construcción posterior y con ello también en las piedras de construcción, elementos de construcción producidos a continuación y la construcción obtenida de este modo. Estas mezclas secas pueden mezclarse entonces de manera sencilla *in situ* con la adición de una cantidad definida de agua y procesarse a continuación.

35 Sin embargo, también puede añadirse una mezcla según la invención durante la preparación de la masa de material de construcción como componente independiente. En esta forma de realización a menudo resulta ventajoso que los componentes de material de construcción se mezclen o se amasen con la cantidad necesaria de agua, añadiéndose la mezcla directamente antes de, durante y/o tras la adición de agua. Sin embargo, también puede añadirse la mezcla en primer lugar al agua de mezclado y de esta manera añadirse a la masa seca o ya húmeda en el mezclado.

40 Sin embargo, dichas mezclas también pueden aplicarse de manera superficial en forma disuelta, preferiblemente de poco viscosa a muy viscosa, es decir forma pastosa, sobre los materiales de construcción obtenidos como protección superficial, por ejemplo, mediante pulverización, extensión, rodadura o aplicación con rasqueta. A este respecto, puede aplicarse la presente composición o preparación en una cantidad de más de 50 g/m², preferiblemente más de 100 g/m², de manera especialmente preferible más de 200 g/m², sobre la superficie de sustrato. Dado el caso puede ser apropiada una aplicación múltiple con un tiempo de secado, por ejemplo, de 2 horas a aproximadamente 2 días entre las operaciones de trabajo, en particular cuando la cantidad de sustancia activa deseada no puede aplicarse en una operación de trabajo debido a una capacidad de succión solo reducida del sustrato. Si se usa dicha mezcla como polvo, entonces para este uso resulta ventajoso que el polvo se disperse, redisperse o disuelva previamente en agua; sin embargo, para ello pueden usarse también otros líquidos evaporados a temperatura ambiental.

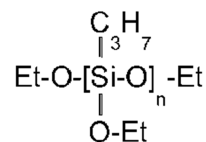
45 Como compuesto de organosilicio según (ii) con al menos un enlace Si-O-Si pueden utilizarse igualmente de manera ventajosa aquellos según el componente (ii) dado a conocer anteriormente, en particular organosiloxanos tales como alquilalcoxisiloxanos o mezclas de alquilalcoxisiloxanos o usarse como material de partida durante la producción de mezclas o polvos según la invención, y/o usarse o utilizarse ésteres de ácido silícico oligoméricos. También es posible usar una mezcla de diferentes compuestos de organosilicio.

65

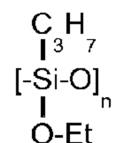
Así, para las mezclas según la invención y la mezcla para el uso según la invención se preferirá por regla general que el compuesto de organosilicio sea a temperatura ambiente y presión normal un líquido. En particular para polvos según la invención resulta ventajoso que el punto de ebullición del compuesto de organosilicio a presión normal ascienda a aproximadamente 100°C o más, de manera preferible aproximadamente 125°C o más, en particular aproximadamente 150°C o más.

Si el compuesto de organosilicio a temperatura ambiente y presión normal es un líquido, la viscosidad según el compuesto puede ser muy baja, pero también muy alta. Sin embargo, para las mezclas y el uso según la invención a menudo resulta ventajoso que se utilicen compuestos de organosilicio poco viscosos. Preferiblemente presentan una viscosidad de desde aproximadamente 1 hasta 1000 mPa s, de manera especialmente preferible de desde aproximadamente 2 hasta 200 mPa s, en particular de desde aproximadamente 3 hasta 50 mPa s, y de manera muy especialmente preferible de desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20 mPa s. La medición de la viscosidad tiene lugar en general según la norma DIN 53 015.

Los silanos u organosiloxanos oligoméricos tales como alquilalcoxisiloxanos se caracterizan por regla general a través de su grado de oligomerización así como mediante su estructura. Esto se explicará a continuación más detalladamente con el ejemplo de n-propiletoxisiloxanos y sus mezclas. Pueden representarse aproximadamente estos compuestos de organosilicio mediante las siguientes fórmulas estructurales generales:



para n-propiletoxisiloxanos lineales y



para n-propiletoxisiloxanos cíclicos,

indicando n el grado de oligomerización. Es decir, el grado de oligomerización reproduce el número de unidades de Si por molécula. Para determinar el grado de oligomerización se utilizaron para los presentes trabajos la cromatografía de permeación en gel (método GPC) y el método ²⁹Si-NMR. Siempre que en este caso se indique una mezcla oligomérica con, por ejemplo, el 100% en peso, con respecto a oligómeros ampliamente definidos, este dato se refiere al límite de detección actual (aproximadamente el 1%) de oligómeros correspondientes con dichos métodos. También puede haber oligómeros con estructuras ramificadas, que sin embargo son más difíciles de representar.

Para poder describir más detalladamente dichos siloxanos, en la presente solicitud se recurre adicionalmente a denominadas estructuras M, D y T. Para la nomenclatura de la denominación de tales estructuras de siloxano se remite a "Römpf Chemielexikon" - Stichwort: Silicone.

De manera especialmente preferible se utiliza en la presente invención según el componente (ii) una mezcla de n-propiletoxisiloxanos, por ejemplo, Protectosil® 266.

Además, puede resultar ventajoso que una mezcla oligomérica utilizada según la invención contenga esencialmente del 70 al 100% en peso, preferiblemente del 80 al 99% en peso, en particular del 90 al 98% en peso, de alquilalcoxisiloxanos con un grado de oligomerización de desde 2 hasta 20, de manera especialmente preferible de 2 a 10, en particular de 3 a 6. Sin embargo, tales mezclas oligoméricas también pueden contener alquilalcoxisilanos monoméricos correspondientes.

En particular, dichas mezclas oligoméricas del componente (ii) pueden contener los siguientes porcentajes de alquilalcoxisiloxanos, en particular n-propiletoxisiloxanos, sumando los datos en cada caso el 100% en peso mediante componentes adicionales, en particular otros alquilalcoxisiloxanos, pero dado el caso también cantidades residuales de agua y/o alcohol de hasta ≤ 5% en peso, preferiblemente ≤ 2% en peso, en particular ≤ 1% en peso hasta el límite de detección:

- del 0 al 30% en peso, de manera especialmente preferible menos del 10% en peso, de manera muy especialmente preferible del 0,001 a menos del 5% en peso, en particular del 0,01 a menos del 1% en peso, de alquilalcoxisiloxanos con un grado de oligomerización de n igual a 2, que presentan una estructura M₂,

- del 8 al 40% en peso, de manera especialmente preferible del 10 al 35% en peso, de manera muy especialmente preferible del 15 al 30% en peso, de alquilalcoxisiloxanos, que presenta una estructura M_2D y/o D_3 , correspondiendo dichas estructuras en cada caso a una masa molar de un alquilalcoxisiloxano con el grado de oligomerización n igual a 3,

- del 20 al 60% en peso, de manera especialmente preferible del 25 al 55% en peso, de manera muy especialmente preferible del 35 al 50% en peso, en particular del 30 al 45% en peso, de alquilalcoxisiloxanos, que presentan una estructura M_2D_2 y/o M_3T y/o D_4 , correspondiendo dichas estructuras en cada caso a una masa molar de un alquilalcoxisiloxano con el grado de oligomerización n igual a 4,

- del 5 al 35% en peso, de manera especialmente preferible del 8 al 30% en peso, de manera muy especialmente preferible del 15 al 25% en peso, en particular del 10 al 24% en peso, de alquilalcoxisiloxanos, que presentan una estructura M_2D_3 y/o M_3DT y/o D_5 , correspondiendo dichas estructuras en cada caso a una masa molar de un alquilalcoxisiloxano con el grado de oligomerización n igual a 5,

- del 0,1 al 30% en peso, de manera especialmente preferible del 0,5 al 25% en peso, de manera muy especialmente preferible del 5 al 20% en peso, de alquilalcoxisiloxanos, que presentan una estructura M_2D_4 y/o M_3D_2T y/o M_4T_2 y/o D_6 , correspondiendo dichas estructuras en cada caso a una masa molar de un alquilalcoxisiloxano con un grado de oligomerización de n igual a 6.

Una mezcla oligomérica de una mezcla que contiene alquilalcoxisiloxanos en el sentido de los componentes (ii) de la presente invención puede producirse, por ejemplo – pero no exclusivamente – según la enseñanza del documento EP 1 205 481 A2. Además, también puede utilizarse una composición mencionada en el mismo incluyendo los aditivos mencionados en el mismo en la presente invención. El contenido dado a conocer en el documento EP 1 205 481 A2 puede añadirse en toda su extensión a la presente descripción.

Una mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos usada según la invención o utilizada para la producción de los polvos, tal como Protectosil[®] 266, puede presentar, por ejemplo – pero no exclusivamente – las siguientes propiedades fisicoquímicas y las siguientes distribuciones de oligómeros:

Punto de inflamación	(norma EN 22719)	:	> 70	°C
Viscosidad	(20°C, norma DIN 53015)	:	35	mPa s
Densidad	(20°C, norma DIN 51757)	:	1,04	g/cm ³
Contenido en agua		:	≤ 0,05	%
Alcohol libre		:	≤ 0,3	%

Grado de oligomerización (tipos de estructura)	Porcentaje en % en peso
3 (M_2D , D_3)	25
4 (M_2D_2 , M_3T , D_4)	33
5 (M_2D_3 , M_3DT , D_5)	14
6 (M_2D_4 , M_3D_2T , M_4T_2 , D_6)	23

Igualmente, dicha mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos del componente (ii) puede contener menos del 10% en peso, preferiblemente del 0 al 8% en peso, de manera especialmente preferible desde el 0,001 hasta menos del 5% en peso, de alquilalcoxisiloxanos con un grado de oligomerización mayor de 6, refiriéndose los datos de cantidades a la mezcla oligomérica.

Además, una mezcla oligomérica en el sentido del componente (ii) puede contener del 0 a menos del 5% en peso de alquilalcoxisiloxanos, que presentan un grado de oligomerización de n igual a de 7 a 20, refiriéndose el dato de cantidad a la mezcla oligomérica.

También es adecuado que dicha mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos según el componente (ii) contenga del 0 a menos del 1% en peso de alquilalcoxisiloxanos, presentando estos un grado de oligomerización mayor de n igual a 20.

Sin embargo, las mezclas oligoméricas de alquilalcoxisiloxanos usadas como componente (ii) según la invención contienen esencialmente tales alquilalcoxisiloxanos con un grado de oligomerización de n igual a de 2 a 6, de manera especialmente preferible solo aquellos con n igual a de 3 a 6.

En general resulta ventajoso que las mezclas según la invención presenten un porcentaje bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC), perteneciendo a estos compuestos aquellos que presentan un punto de ebullición a

presión normal de como máximo 250°C. El contenido en VOC asciende, con respecto al porcentaje de sólidos, a preferiblemente menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso y en particular menos del 0,2% en peso.

5 Sin embargo, es posible que una mezcla contenga, además de una mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos, también cantidades reducidas de alcohol libre. Tal porcentaje de alcohol libre en el polvo puede formarse gradualmente, por ejemplo, en presencia de una humedad del aire comparativamente alta mediante la hidrólisis de grupos alcoxi. Los porcentajes de cantidades ascienden a del 0 a menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso, de manera muy especialmente preferible menos del 1% en peso, de alcohol libre, con respecto a la
10 cantidad de compuesto de organosilicio en el polvo.

Para las mezclas según la invención y la mezcla para el uso según la invención se prefiere que el compuesto de organosilicio no sea soluble en agua o solo de manera limitada, sea una dispersión acuosa, sea un polvo dispersable o redispersable en agua. Si se utiliza un compuesto de organosilicio muy soluble en agua, entonces se
15 preferiblemente un polvo soluble en agua. Además, la mezcla puede, independientemente de la solubilidad en agua del compuesto de organosilicio, ser un polvo granulado, en el que el polímero orgánico soluble en agua y el compuesto de organosilicio se captura y/o se adsorben sobre una matriz inorgánica, debiendo tenerse en cuenta en la selección de la matriz inorgánica que los compuestos capturados y/o adsorbidos se desprendan durante el uso según la invención fácilmente de nuevo de la matriz, para desplegar el efecto.

20 Es útil que el polímero orgánico soluble en agua con el compuesto de organosilicio, siempre que este sea insoluble en agua o solo sea soluble de manera limitada, forma en disolución acuosa una dispersión estable. A menudo resulta ventajoso que los compuestos se adapten entre sí de tal manera que la dispersión obtenida también presente tras 24 horas todavía las mismas propiedades físicas, tales como, por ejemplo, pH, viscosidad, tamaño de partícula y color así como que no se produzca ninguna separación, es decir deposición de partículas de dispersión. Dado que según el tipo de compuesto de organosilicio diferentes polímeros orgánicos solubles en agua dan como resultado la estabilidad de dispersión deseada, un polímero orgánico soluble en agua puede ser ideal para un determinado compuesto de organosilicio, mientras que con otros compuestos de organosilicio puede producirse incompatibilidad. Por tanto, el polímero orgánico soluble en agua tiene que adaptarse al compuesto de organosilicio. Se prefieren sistemas de estabilización, que permiten de manera sencilla, pasar la composición de dispersión acuosa obtenida por medio de secado a polvos, que pueden redispersarse en agua.

Los polímeros orgánicos solubles en agua adecuados normalmente son a temperatura ambiente, siempre que no estén disueltos, sólidos y preferiblemente compuestos de alto peso molecular. A estos pertenecen compuestos naturales tales como polisacáridos, que dado el caso están modificados químicamente, oligómeros de alto peso molecular sintéticos así como polimerizados que no tienen carácter iónico o solo uno débil, y/o polimerizados, que por medio de monómeros, que tienen al menos en parte carácter iónico, por ejemplo, por medio de polimerización por radicales se produce *in situ* en medio acuoso. También es posible que solo se use un polímero orgánico soluble en agua, o se combinen entre sí diferentes polímeros. Sin embargo, a menudo es útil que el polímero orgánico soluble en agua no presente ningún grupo carboxilo o solo un porcentaje reducido de grupos carboxilo.

Polisacáridos y sus derivados que pueden utilizarse preferiblemente son polisacáridos y éteres de polisacárido solubles en agua fría, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón (amilosa y/o amilopectina y/o sus derivados), éter de guar y/o dextrinas. También pueden usarse polisacáridos sintéticos, tales como heteropolisacáridos aniónicos, no iónicos o catiónicos, en particular goma xantana o goma gellan. Los polisacáridos pueden, pero no tienen que, estar modificados químicamente, por ejemplo, con grupos carboximetilo, carboxietilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, etilo, propilo, sulfato, fosfato y/o alquilo de cadena larga. Sistemas de estabilización naturales adicionales son alginatos, péptidos y/o proteínas tales como, por ejemplo, gelatina, caseína y/o proteína de soja. Se prefieren muy especialmente dextrinas, almidón, éter de almidón, caseína, proteína de soja, gelatina, hidroxialquilcelulosa y/o alquilhidroxialquilcelulosa.

Los polímeros orgánicos solubles en agua producidos sintéticamente pueden estar compuestos por uno o varios coloides protectores, por ejemplo, una o varias polivinilpirrolidonas y/o polivinilacetales con pesos moleculares de desde 2000 hasta 400.000, poli(alcoholes vinílicos) completa o parcialmente saponificados y/o modificados con grupos amino, grupos ácido carboxílico y/o grupos alquilo con un grado de hidrólisis de desde preferiblemente el 70 hasta el 100% en moles, en particular desde el 80 hasta el 98% en moles, y una viscosidad de Höppler en disolución acuosa al 4% de desde preferiblemente 1 hasta 50 mPas, en particular desde 3 hasta 40 mPas (medida a 20°C según la norma DIN 53015) así como sulfonatos de melaminoformaldehído, sulfonatos de naftalinoformaldehído, copolimerizados de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, copolimerizados de estireno-ácido maleico y/o vinil éter-ácido maleico. Los oligómeros de alto peso molecular pueden ser emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, tales como, por ejemplo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de hidroxilalcanoles, disulfonatos de alquilo y alquilarilo, ácidos grasos sulfonados, sulfatos y fosfatos de alcanoles polietoxilados y alquilfenoles así como éster del ácido sulfosuccínico, sales de alquilamonio cuaternarias, sales de alquifosfonio cuaternarias, productos de poliadición tales como polialcoxilatos, por ejemplo, aductos de desde 5 hasta 50 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por mol de alcanoles C₆ a C₂₂ lineales y/o ramificados, alquilfenoles, ácidos grasos superiores, aminas de ácidos grasos superiores, alquilaminas superiores primarias y/o

secundarias, siendo el grupo alquilo en cada caso preferiblemente un grupo alquilo C₆ a C₂₂ lineal y/o ramificado. Se prefieren muy especialmente sistemas de estabilización sintéticos, en particular poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados, dado el caso modificados, pudiendo utilizarse conjuntamente uno o varios poli(alcoholes vinílicos), dado el caso con cantidades reducidas de emulsionantes adecuados. Sistemas de estabilización sintéticos preferidos son en particular poli(alcoholes vinílicos) modificados y/o no modificados con un grado de hidrólisis de desde el 80 hasta el 98% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución acuosa al 4% de desde 1 hasta 50 mPas y/o polivinilpirrolidona.

También es posible que en una mezcla según la invención se utilicen varios polímeros orgánicos solubles en agua, tal como, por ejemplo, una combinación de uno o varios compuestos naturales con uno o varios compuestos producidos sintéticamente.

Si se usa una composición acuosa según la invención (también denominada dispersión o emulsión) o preparación en el sentido de la presente invención, la razón en peso del compuesto de organosilicio utilizado en cada caso con respecto al polímero orgánico puede ascender a desde 95:5 hasta 5:95, en particular desde 85:15 hasta 15:85, y preferiblemente desde 70:30 hasta 30:70, y ascender de manera muy especialmente preferible a desde 60:40 hasta 40:60, conteniendo la composición o preparación ventajosamente de 5 a 95 partes en peso de agua, preferiblemente de 10 a 70 partes en peso, de manera especialmente preferible de 15 a 60 partes en peso, de manera muy especialmente preferible de 20 a 50 partes en peso, en particular de 25 a 40 partes en peso de agua por 100 partes en peso de composición o preparación.

Si el polímero soluble en agua con el compuesto de organosilicio forma una dispersión, su tamaño de partícula puede ajustarse de manera dirigida mediante la elección del polímero, de la razón en peso utilizada del polímero con respecto al compuesto de organosilicio, así como mediante el tipo de mezclado. Si la mezcla se seca para dar un polvo, y a continuación vuelve a dispersarse o redispersarse, por regla general se ajusta de nuevo el tamaño de partícula original. A menudo resulta ventajoso que la mezcla dispersada, dispersable o redispersable en agua, cuando está dispersada o redispersada en agua, presente un tamaño medio de partícula de desde 0,1 hasta 50 µm, en particular desde 0,2 hasta 30 µm. Si la mezcla se encuentra en forma de polvo, ha demostrado ser ventajoso un tamaño medio de partícula de desde 20 hasta 500 µm, en particular desde 50 hasta 250 µm. Sin embargo, también puede encontrarse fuera de este intervalo, siendo las partículas más grandes a menudo más adecuadas que las pequeñas, que más bien tienden al levantamiento de polvo.

La determinación del tamaño de partícula puede realizarse con los métodos de medición habituales, usándose preferiblemente el método de la dispersión luminosa e indicándose el tamaño de partícula como media en volumen.

La mezcla dispersable o redispersable en agua, cuando está dispersada o redispersada en agua, presenta ventajosamente un contenido en sólidos de desde aproximadamente el 5 hasta el 75% en peso, en particular aproximadamente del 15 al 65% en peso, y de manera muy especialmente preferible desde aproximadamente el 30 hasta el 50% en peso y presenta normalmente una viscosidad de desde aproximadamente 100 hasta 100.000 mPas, de manera preferible aproximadamente de 200 a 25.000 mPas, en particular aproximadamente de 300 a 10.000 mPas, y de manera muy preferible aproximadamente de 500 a 5.000 mPas, medida según la norma DIN 53 015.

Las mezclas según la invención o mezclas para el uso según la invención pueden contener además aditivos adicionales. El tipo de los aditivos adicionales no tiene ningún límite. Por regla general tienen una función importante en el uso del polvo según la invención, lo que sin embargo no es obligatorio. También pueden añadirse polímeros orgánicos solubles en agua adicionales, teniendo lugar su adición en este caso preferiblemente en forma de polvo.

El contenido de los aditivos, con respecto a la suma del polímero orgánico soluble en agua y del compuesto de organosilicio, no presenta ningún límite esencial. Así, el contenido, por ejemplo, de sustancias tensioactivas puede ser muy pequeño y encontrarse en el marco de aproximadamente el 0,01% en peso o más, en particular aproximadamente el 0,1% en peso o más y de manera preferible aproximadamente el 1% en peso o más, con respecto al contenido en sólidos de la mezcla. Por otro lado, a las mezclas según la invención también se les pueden añadirse esencialmente porcentajes mayores de aditivos, tales como, por ejemplo, cargas o dispersiones y/o polvos de dispersión a base de polimerizados de emulsión y/o de suspensión que contienen, por ejemplo, copolimerizados a base de acetato de vinilo, etileno-acetato de vinilo, etileno-acetato de vinilo-versatato de vinilo, acetato de vinilo-versatato de vinilo, acetato de vinilo-(met)acrilato, versatato de vinilo-(met)acrilato, (met)acrilato puro, estireno-acrilato y/o estireno-butadieno. En este caso, a una parte del material según la invención se le pueden añadirse hasta aproximadamente 1000 partes, en particular hasta aproximadamente 500 partes y preferiblemente hasta aproximadamente 100 partes de aditivos.

Aditivos preferidos son en particular agentes de hidrofobización, tales como ácidos grasos así como sus sales y ésteres, alcoholes grasos, silanos, formadores de poros de aire, humectantes, desespumantes, emulsionantes, adyuvantes formadores de película, aceleradores del fraguado y de la solidificación, retardadores del fraguado, espesantes, dispersantes, aditivos de control de la reología, tales como licuefactores de cemento, policarboxilatos, ésteres de policarboxilato, poliacrilamidas y/o espesantes, inhibidores de la corrosión, tales como benzoatos de

alquilamonio, aminoalcoholes, ácido glucónico y/o sus sales alcalinas y alcalinotérreas, agentes de retención de agua, fibras de celulosa y éter de celulosa, éter de almidón, éter de guar, aditivos para la reducción de eflorescencias, de la sedimentación y/o de la flotación, cargas, y, cuando la mezcla está en forma de polvo, aditivos para la reducción del bloqueo de polvo y/o polvos de dispersión insolubles en agua, que forman película, y cuando la mezcla es líquida, dispersiones poliméricas que forman película.

Por lo demás, como aditivos pueden añadirse desespumantes en forma de polvo y/o líquidos, humectantes, éteres de alquil-, hidroxialquil- y/o alquilhidroxialquil-polisacárido tales como éter de celulosa, éter de almidón y/o éter de guar, siendo el grupo alquilo y hidroxialquilo normalmente un grupo de C₁ a C₄, polisacáridos sintéticos, tales como heteropolisacáridos aniónicos, no iónicos o catiónicos, en particular goma xantana o goma gellan, fibras de celulosa, dispersantes, licuefactores de cemento, aceleradores del fraguado, aceleradores de la solidificación, retardadores del fraguado, formadores de poros de aire, policarboxilatos, éteres de policarboxilato, poli(acrilamidas, poli(alcoholes vinílicos) completa y/o parcialmente saponificados, y dado el caso modificados, polivinilpirrolidonas, poli(óxidos de alquilenos) y polialquilenglicoles, siendo el grupo alquilenos normalmente un grupo C₂ y/o C₃, a los que también pertenecen copolímeros de bloque, dispersiones y polvos de dispersión que contienen copolimerizados, tales como, por ejemplo, a base de acetato de vinilo, etileno-acetato de vinilo, etileno-acetato de vinilo-versatato de vinilo, etileno-acetato de vinilo-(met)acrilato, etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo, acetato de vinilo-versatato de vinilo, acetato de vinilo-versatato de vinilo-(met)acrilato, versatato de vinilo-(met)acrilato, (met)acrilato puro, estireno-acrilato y/o estireno-butadieno, agentes de hidrofobización, tales como silanos, ésteres de silano, siloxanos, siliconas, ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, espesantes, cargas tales como arenas y/o harinas cuarcíticas y/o carbonatadas, tales como, por ejemplo, arena de cuarzo y/o harina de caliza, carbonatos, silicatos, silicatos laminares, ácidos silícicos precipitados, cargas ligeras tales como microesferas huecas de vidrio, polímeros tales como, por ejemplo, esferas de poliestireno, aluminosilicatos, óxido de silicio, óxido de aluminio-silicio, silicato de calcio hidratado, dióxido de silicio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, silicato de aluminio hidratado, silicato de calcio-aluminio, silicato de calcio hidratado, silicato de aluminio-hierro-magnesio, metasilicato de calcio y/o escorias volcánicas así como puzolanas tales como metacaolín y/o componentes hidráulicos latentes. Aditivos muy especialmente preferidos son dispersiones poliméricas, polvos de dispersión, éteres de polisacárido, licuefactores y agentes de hidrofobización, en particular silanos, ésteres de silano, ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos.

Es objeto de la presente invención igualmente un procedimiento para la producción de mezclas según la invención, en el que

- en una primera etapa se mezcla al menos el 10% en peso de al menos un polímero orgánico según (i), con respecto a la cantidad total de compuestos de organosilicio, con al menos un compuesto de organosilicio según (ii), se añade la cantidad dado el caso restante de polímero orgánico durante y/o tras la dispersión, opcionalmente se añaden aditivos adicionales antes de, durante y/o tras la dispersión y

- en una segunda etapa se seca la dispersión obtenida en la primera etapa, pudiendo añadirse durante y/o tras el secado aditivos adicionales.

A este respecto, las mezclas según la invención se producen mediante un procedimiento según la invención, en el que en una primera etapa se mezclan al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso del polímero soluble en agua orgánico, con respecto a la cantidad total de compuesto de organosilicio, con el compuesto de organosilicio. Esta etapa se realiza por regla general en agua, disolviéndose el polímero orgánico previamente en agua. La cantidad dado el caso restante de polímero orgánico se añade durante y/o tras la dispersión o emulsión. A menudo resulta ventajoso que el mezclado se realice con agitación, prefiriéndose por regla general fuerzas de cizalladura mayores. Esta etapa de procedimiento puede tener lugar por lotes, de manera continua, tal como, por ejemplo, a través de mezcladores estáticos, o de manera semicontinua tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada. Así, las presentes sustancias utilizadas pueden agitarse en la primera etapa del procedimiento según la invención, dispersarse así como emulsionarse, para poder proporcionar una composición como base para la segunda etapa de procedimiento.

En otra forma de realización preferida se dispersa el compuesto de organosilicio previamente usando emulsionantes no iónicos, catiónico y/o aniónicos, mezclándose la dispersión obtenida a continuación con el polímero soluble en agua orgánico.

Pueden añadirse además aditivos adicionales antes de, durante y/o tras la dispersión, pudiendo ser útil que a la fase acuosa también se le añada un tampón de pH tal como, por ejemplo, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio. Aditivos adecuados adicionales son, por ejemplo, desespumantes y/o humectantes, polialquilenglicoles de bajo peso molecular, ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos.

En el caso de que el compuesto de organosilicio presenta una viscosidad algo aumentada, de modo que a temperatura ambiente se dificulte una dosificación exacta, este también puede calentarse, para simplificar la dosificación y la dispersión. Alternativamente, al compuesto de organosilicio se le puede añadir previamente también un diluyente, para ajustar la viscosidad, prefiriéndose a menudo que este diluyente se elimine a continuación de

nuevo, por ejemplo, mediante destilación. Como diluyente también puede utilizarse un compuesto de organosilicio poco viscoso, que no tiene que eliminarse.

La dispersión obtenida se seca habitualmente a continuación, pudiendo añadirse durante y/o tras el secado aditivos adicionales, teniendo lugar el secado preferiblemente por medio de secado por pulverización, liofilización, secado en lecho fluidizado, secado por rodillos, granulación o secado rápido, y prefiriéndose especialmente el secado por pulverización, y la pulverización puede tener lugar, por ejemplo, por medio de una rueda de pulverización, una boquilla de una sustancia o de varias sustancias. A menudo es útil que durante y/o tras el secado se añadan agentes antibloqueo y/o cargas tales como silicatos de aluminio, gel de dióxido de silicio coloidal, dióxido de silicio generado de manera pirogénica, arcillas trituradas, perlitas, vermiculitas, sulfato cálcico, talco, cementos, polvos de mica, carbonatos mixtos de calcio/magnesio y/o tierra de diatomeas.

En el caso de que sea necesario, la dispersión acuosa puede diluirse para ello además con agua, para obtener una viscosidad adecuada para el secado. La temperatura de secado básicamente no tiene ningún límite esencial. Sin embargo, en particular por consideraciones de la técnica de seguridad, no debe superar por regla general aproximadamente 200°C, en particular aproximadamente 180°C. Para conseguir un secado suficientemente eficaz, se prefieren temperaturas de aproximadamente 110°C o más, en particular aproximadamente 120°C o más preferiblemente. La temperatura de salida del flujo de gas formado durante el secado asciende por regla general a aproximadamente de 40°C a 100°C, en particular aproximadamente de 50°C a 90°C.

El procedimiento según la invención puede además incluir la adición de aditivos adicionales, mezclándose dichos aditivos según el tipo y/o posibilidades de la técnica de proceso, por ejemplo, en primer lugar con el componente orgánico y/o con el coloide protector polimérico orgánico soluble en agua, añadiéndose a la dispersión acuosa obtenida y/o añadiéndose como polvo durante y/o tras el secado al polvo obtenido. Sin embargo, los aditivos líquidos pueden pulverizarse también durante o tras el secado sobre el polvo. Preferiblemente se añaden los aditivos líquidos y/o solubles en agua antes, durante o después de la dispersión y los aditivos en forma de polvo se mezclan preferiblemente durante o tras el secado con el polvo obtenido.

En el caso de que deba secarse igualmente otra dispersión, es posible mezclar las dispersiones que deben secarse antes del secado entre sí y pulverizarlas y secarlas conjuntamente, pulverizar por separado al mismo tiempo a través de una boquilla de dos sustancias o de varias sustancias y a continuación al mismo tiempo secarlas entre sí, o pulverizar ambas dispersiones por separado y a continuación mezclar entre sí los polvos obtenidos.

Las mezclas según la invención se usan en particular en y sobre masas, que contienen al menos un aglutinante mineral, en particular un aglutinante de fraguado hidráulico. Por lo demás se usan para la protección del metal, materiales de construcción, piedras de construcción, elementos de construcción y/u obras de construcción frente a la corrosión, estando rodeado el metal en cuestión por regla general por materiales de construcción minerales. Además, las mezclas según la invención también son adecuadas para la hidrofobización de tales masas, así como para la solidificación de piedras.

Las masas, que contienen al menos un aglutinante mineral, son preferiblemente hormigón, en particular hormigón armado, hormigón expandido, hormigón celular, fibrocemento, fibrocemento de acero, hormigón poroso, hormigón proyectado, hormigón hidráulico, hormigón compactado, hormigón centrifugado, hormigón de vacío, hormigón autocompactable (SCC), hormigón para pavimento, hormigón de gravilla, hormigón drenante, hormigón espumado, elementos de construcción listos a partir de hormigón, hormigón de alta resistencia y ultraalta resistencia y/o hormigón esponjoso de vidrio, ladrillo, terracota, revoques tal como revoques de yeso y/o cal y/o cemento, mortero, en particular morteros secos, tal como morteros de reparación y de protección térmica completa, adhesivo de juntas y azulejos, mortero para madera contrachapada, mortero para semipuentes, adhesivos de parquet cementosos, imprimaciones de cemento, niveladores y/o masillas, barros de sellado, colores de polvo así como pinturas de hormigón, tales como, por ejemplo, suspensiones para el recubrimiento del acero o para mejorar el hormigón armado en el saneamiento del hormigón.

Las mezclas según la invención pueden aplicarse sobre cualquier sustrato, para protegerlo frente a la corrosión. Ejemplos no limitativos de tales sustratos son materiales de construcción minerales, piedras de construcción, elemento de construcción y/o construcciones, en particular cuando entran en contacto con metal, rodean o encierran metal, materiales de construcción minerales, tales como hormigón, arenisca caliza, granito, cal, yeso, mármol, perlita, clínker, losas y azulejos porosos, piedra natural, pavimento, artículos de arcilla pero también piedras artificiales, obras de mampostería, fachadas, techos así como construcciones, tales como puentes, instalaciones de puerto, edificios de viviendas, edificios industriales y edificio de uso público, tal como aparcamientos, estaciones de tren o escuelas, pero también piezas acabadas, tales como traviesas y/o piedras en L.

Igualmente, las mezclas según la invención pueden usarse como agente o en preparaciones para la solidificación de piedras y como agente o en preparaciones para la hidrofobización y para la protección por daños por agua.

Las mezclas según la invención pueden utilizarse además también para el recubrimiento de cables, en particular para el aislamiento de cables y/o para la hidrofobización de superficies de cable.

Son objeto de la presente invención igualmente preparaciones o agentes que contienen las mezclas según la invención, en particular aquellos que contienen al menos una mezcla según la invención o al menos una mezcla según la invención y agua o se basan en la misma. A este respecto, la mezcla se utiliza en una concentración de entre el 0,1 y el 10% en peso, y preferiblemente a del 0,2 al 5% en peso, con respecto al contenido seco de la preparación o agente, debiendo tenerse en cuenta que se mantengan las eventuales disposiciones normativas.

Preparaciones o agentes según la invención son, por ejemplo, - pero no exclusivamente - morteros de reparación, masillas a base de cemento, masas para juntas, hormigón, en particular hormigón armado, hormigón expandido, hormigón celular, fibrocemento, fibrocemento de acero, hormigón poroso, hormigón proyectado, hormigón hidráulico, hormigón compactado, hormigón centrifugado, hormigón de vacío, hormigón autocompactable (SCC), hormigón para pavimento, hormigón de gravilla, hormigón drenante, hormigón de alta resistencia y ultraalta resistencia, hormigón esponjoso de vidrio, terracota, revoques de yeso y/o cal y/o cemento, morteros de reparación y de protección térmica completa, adhesivos de juntas y de azulejos, masas de nivelado y masillas, barros de sellado, pinturas de polvo así como pinturas de hormigón, pero también dispersiones o disolución acuosas, que contienen la mezcla.

Por tanto son igualmente objeto de manera ventajosa según la invención los sustratos que pueden obtenerse, es decir materiales de construcción, piedras de construcción, elementos de construcción o construcciones, que se basan en una preparación según la invención, un agente según la invención o una mezcla según la invención.

También pertenecen al objeto de la invención artículos, que se basan en un sustrato según la invención. Ejemplos son artículos de piezas terminadas de hormigón según la invención, tales como casas prefabricadas, túneles, puentes, carreteras, fachadas domésticas y recipientes.

Además, por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención es también una mezcla, que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

Las mezclas según la invención, cuando están en forma de polvo, se caracterizan sorprendentemente por una manejabilidad especialmente buena, resistencia en almacenamiento con buena capacidad de rociado, con lo que pueden dosificarse bien a otras formulaciones, que pueden ser de naturaleza líquida, pastosa o pulverulenta.

Por lo demás, las mezclas usadas según la invención y las mezclas según la invención muestran sorprendentemente un comportamiento de dispersión, redispersión o de desprendimiento excelente en agua y una muy buena humectabilidad, con lo que pueden mezclarse muy bien en las masas. Si la mezcla está en forma de polvo, entonces pueden dispersarse, redispersarse o desprenderse de manera ideal ya en caso de contacto con agua en el plazo de pocos segundos, en todo caso mediante una ligera agitación. En ciertos casos también es posible que sean necesarias fuerzas de cizalladura algo más intensas. En cualquier caso, por regla general, las fuerzas de cizallamiento que se producen en procesos de desleído realizados de manera normal de morteros secos son suficientes para dispersar o redispersar completamente el polvo según la invención, con lo que se consigue el tamaño de partícula de la dispersión acuosa antes del secado así como una distribución homogénea en la masa.

Aunque en las mezclas según la invención el compuesto de organosilicio por regla general líquido está rodeado por el polímero orgánico soluble en agua de tal manera que el compuesto de organosilicio también permanece encapsulado durante y tras una etapa de secado, se encontró sorprendentemente que este en el uso conjunto con el aglutinante mineral y agua puede desplegar completamente su efecto. Además, por regla general, el polímero orgánico soluble en agua no repercute de manera perturbadora tanto durante como tras la producción de los materiales de construcción y para las propiedades adicionales del hormigón nuevo/mortero nuevo así como para el sistema endurecido. Por el contrario, provoca incluso ventajosamente una capacidad de procesamiento muy buena, capacidad de humectación, una buena capacidad de dispersión y/o de redispersión. Además, el polímero soluble en agua también puede actuar como aglutinante, con lo que se aumentan las resistencias físicas de los materiales de construcción fraguados.

Por consiguiente, las mezclas según la invención se caracterizan ventajosamente también por una distribución especialmente uniforme y muestran de manera excelente una acción que inhibe especialmente la corrosión en el cuerpo de construcción y una buena estabilidad alcalina del material de construcción. Adicionalmente también se mantienen alejados iones cloro dañinos así como otras sustancias nocivas disueltas en agua, tales como, por ejemplo, sulfatos, que pueden conducir a la formación de etringita, del material de construcción. Por ello, son especialmente adecuadas para la producción de diferentes cuerpos de construcción y para la reparación y restauración de obras de construcción o elementos de construcción, obteniéndose en el caso de utilizar tales mezclas en masas de fraguado mineral una protección frente a la corrosión mejorada claramente aún más con respecto a agentes habituales en el mercado tanto de las armaduras de acero o de metal rodeadas por material de construcción como de piedras de construcción u obras de construcción.

Además, es especialmente sorprendente que, a través del efecto de hidrofobización habitual en el caso de utilizar más allá de productos de silano que actúan de manera hidrofobizante mediante la utilización de una mezcla según la invención, pueden mejorarse claramente una vez más en particular las propiedades de corrosión de piedras de

construcción así equipadas, elementos de construcción o construcciones y armaduras de acero o metal correspondientes - también con respecto a las medidas de protección frente a la corrosión habituales en el mercado.

La presente invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos, sin limitar el objeto.

5

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Producción de polvo 1

Se emulsionaron 100 g de Protectosil® 266 en 329,2 g de una disolución acuosa al 24% en peso de un poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación del 88% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución al 4% de 4 mPa s con un agitador de hélice a 1000 rpm durante 15 minutos y a continuación se diluye con agua hasta un contenido en sólidos del 25% en peso. Esta mezcla se pulverizó sobre una torre de pulverización de laboratorio con una boquilla de dos materiales por medio de aire comprimido a una temperatura de entrada de 120°C y se secó. Como agente antiaglomerante se usó el 0,6% en peso de un ácido silícico pirogénico y se añadió el 9,4% en peso de un carbonato habitual en el comercio, con respecto al polvo terminado. Se obtuvo con buen rendimiento un polvo blanco que puede redispersarse bien en agua, que fluye libremente, que incluso en el caso de distribuirse entre los dedos no se vuelve pringoso y por consiguiente contiene la mezcla de propilalcoxisiloxano utilizada en una forma bien encapsulada.

Ejemplo 2

25 Producción de polvo 2

Se repitió el ejemplo 1, no diluyéndose la mezcla producida con agua. El contenido en sólidos ascendió al 37,9% en peso y la viscosidad de Brookfield, medida con husillo 3 a 20 rpm y 25°C, a 1590 mPa s. El secado por pulverización tuvo lugar por medio de un disco atomizador a una temperatura de entrada de 150°C. Se obtuvo con buen rendimiento un polvo blanco que fluye libremente, fácilmente humectable y fácilmente redispersable que, cuando se deslee con agua, se descompone en poco tiempo en las partículas primarias.

Ejemplo 3

35 Producción de polvo 3

Se mezclaron 200,0 g de una emulsión estabilizada con emulsionante acuosa al 50% en peso de Protectosil® 266 con 329,2 g de una disolución acuosa al 24% en peso de un poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación del 88% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución al 4% de 4 mPa s de manera análoga al ejemplo 2, se diluyó, se secó y se mezcló con agente antiaglomerante. Se obtuvo un polvo blanco que fluye libremente, fácilmente humectable y fácilmente redispersable, que incluso en el caso de distribuirlo entre los dedos no se vuelve pringoso y por consiguiente contiene el siloxano utilizado en una forma bien encapsulada.

Ejemplo 4

45 Producción de polvo 4

Se emulsionaron 40 g de un silano líquido a base de isobutiltriatoxisilano en 595,7 g de una disolución acuosa al 24% en peso de un poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación del 88% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución al 4% de 4 mPa s con un agitador de hélice a 1000 rpm durante 15 minutos y a continuación se diluyeron con agua hasta un contenido en sólidos del 25% en peso. Esta mezcla se pulverizó en una torre de pulverización de laboratorio con una boquilla de dos materiales por medio de aire comprimido a una temperatura de entrada de 120°C y se secó. Como agente antiaglomerante se añadieron el 0,6% en peso de un ácido silícico pirogénico y el 9,4% en peso de un carbonato habitual en el comercio, con respecto al polvo terminado. Se obtuvo con buen rendimiento un polvo blanco que fluye libremente, fácilmente humectable y fácilmente redispersable, que incluso en el caso de distribuirlo entre los dedos no se vuelve pringoso y por consiguiente contiene la preparación de silano utilizada en una forma bien encapsulada.

Ejemplo 5

60 Producción de los polvos 5 a 10 según el documento EP 0 228 657:

De manera análoga a los ejemplos descritos en el documento EP 0 228 657 se dispersaron o emulsionaron los polisiloxanos o silanos correspondientes, véase la tabla 1, en disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (24,3% en peso de disolución de un poli(alcohol vinílico) con un grado de saponificación del 88% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución al 4% de 4 mPa s) y se diluyó con agua hasta el 40% en peso de porcentaje no acuoso. Se

65

evaluó la estabilidad de las mezclas básicas de pulverización tras 2 y 12 h. Como criterio de estabilidad se indica en la tabla 3 el sobrenadante generado en cm. Tras una agitación previa, se pulverizaron las mezclas básicas de pulverización entonces en un secador por pulverización de laboratorio (temperatura de entrada 135°C, temperatura de salida 76°C) por medio de una boquilla de dos materiales (presión de aire 3,5 bar) y se secó.

5

Tabla 1:

Ej. N.º	5a	5b	5c	5d	5e	5f
Polvo N.º	5	6	7	8	9	10
Ej. del documento EP228657	3 ^{a)}	1 ^{a)}	5 ^{a)}	7 ^{a)}	11	10
Porcentaje de siloxano	80%	90%	95%	90%	90%	90%
Porcentaje de PVOH	20%	10%	5%	10%	10%	10%
Estabilidad tras						
2 h	0	0,1	1,5	0	0	0
12 h	0	1,0	3,5	0,5	0,1	0,5
Rendimiento	moderado	malo	muy malo	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}

a) En lugar del metilsiloxano se usó el propilsiloxano correspondiente

b) Debido al mal rendimiento de los polvos 5 -7 estas mezclas no se pulverizaron.

10 Las mezclas básicas de pulverización no eran estables excepto el ejemplo 5a con un 20% de poli(alcohol vinílico) y por tanto se agitaron antes del secado por pulverización. Debido a la mala capacidad de pulverización solo se secaron los ejemplos 5a - 5c.

15 Los rendimientos disminuyen drásticamente con el contenido en PVOH decreciente y se obtiene cada vez más un revestimiento de pared pringoso en la torre de pulverización. También los polvos son pringosos en el caso de distribuirlos entre los dedos, lo que muestra que el polisiloxano no está encapsulado correctamente.

20 Las mezclas básicas de pulverización y los polvos producidos según la enseñanza del documento EP 0 228 657 muestran claramente que sus propiedades son menos ventajosas con respecto a la estabilidad de mezclas básicas de pulverización, capacidad de pulverización. Además muestran una capacidad de humectación muy mala y una capacidad de redispersión muy ralentizada, lo que dificulta claramente el uso en masas de materiales de construcción. Por consiguiente tienen que producirse polvos, a base de estas composiciones, en un procedimiento más complejo. Sin embargo, si el procedimiento de producción y dado el caso los aditivos añadidos adicionalmente se seleccionan de tal manera que los polvos obtenidos cumplan con los requisitos en cuanto a la capacidad de almacenamiento, capacidad de humectación y capacidad de redispersión, también tales composiciones pueden utilizarse para el uso inventivo.

Ejemplo 6

30 Investigaciones de la técnica de uso – Determinación del coeficiente de absorción de agua de un mortero de cemento/arena

35 Para evaluar el efecto de inhibición de la corrosión así como dado el caso de hidrofobización de los polvos en comparación con el material de partida líquido se determinó el coeficiente de absorción de agua tras 24 horas basándose en la norma DIN 52617. Una mezcla de base de mortero compuesta por el 25% en peso de cemento Portland CEM I 42,5 N y el 75% en peso de arena estándar según la norma DIN EN 196 - 1 se mezcló en cada caso con la sustancia activa indicada en la tabla 2 y con el 12% en peso de agua, con respecto a la formulación seca, con un agitador de hélice de 60 mm con una velocidad de 950 rpm durante 60 segundos. Tras un tiempo de maduración de 3 minutos se agitó el mortero manualmente de nuevo brevemente, entonces se llenó en moldes de anillo de plástico con un diámetro de 8 cm y una altura de 2 cm y se retiró la superficie con una espátula hasta la altura del molde. Los objetos de ensayo se almacenaron durante 14 días a 23°C y una humedad del aire relativa del 50%, desmoldándose tras el primer día. Tras pesar los objetos de ensayo se almacenaron durante 24 horas en agua y a continuación se pesaron de nuevo tras el secado del agua adherida superficialmente. A partir de la diferencia de peso, de la superficie de los objetos de ensayos y de la duración del almacenamiento en agua se calculó entonces según la norma DIN 52617 el coeficiente de absorción de agua w_{24} . Los ensayos se realizaron con una sustancia activa que contenía silano líquido así como con los polvos usados según la invención. No se observó ninguna variación destacable del comportamiento de fraguado.

50 Tabla 2

Coficiente de absorción de agua w_{24} de los polvos 3 y 1 en comparación con la sustancia activa utilizada de manera líquida sin PVOH en un mortero de cemento/arena tras una alimentación con agua de 24 horas. El coeficiente de absorción de agua se determinó según la norma DIN 52617 y se indica en $[kg/m^2 \cdot h^{0.5}]$. La cantidad de

dosificación se ajustó de tal manera que la cantidad de sustancia activa con respecto a la cantidad de silano o de siloxano ascendió en cada caso al 1,8% en peso, con respecto al porcentaje seco de la mezcla de mortero usada.

Sustancia activa del ejemplo	Coeficiente de absorción de agua ω_{24}	
	Líquido	Polvo
3	0,031	0,049
1	0,025	0,031

5 Con el polvo 2 se determinó el coeficiente de absorción de agua tal como se describió anteriormente, usándose sin embargo un mortero con una mezcla de base de mortero, compuesta por el 34% en peso de cemento Portland CEM I 42,5, el 59,8% en peso de arena de cuarzo de 0,1 a 0,5 mm, el 3% en peso de hidróxido de calcio, el 0,2% en peso éter de celulosa Tylose MH 10007 P4 y el 3% en peso de un polvo de redispersión a base de un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que se desleyó con el 22% en peso de agua.

10

Tabla 3

Coeficiente de absorción de agua ω_{24} del polvo 2 en el mortero (véase el texto) tras una alimentación con agua de 24 horas. El coeficiente de absorción de agua se determinó según la norma DIN 52617 y se indica en $[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}]$.

15

	Coeficiente de absorción de agua ω_{24}
Sin aditivo	0,269
0,5% en peso de polvo 2	0,196

20

Los resultados de la tabla 2 muestran claramente que el poli(alcohol vinílico) utilizado para la pulverización no presenta ninguna influencia esencial sobre la absorción de agua del mortero endurecido, y por consiguiente sobre el coeficiente de absorción de agua. Además, los valores de la tabla 3 muestran que ya cantidades mínimas del polvo inventivo provocan una clara reducción de la absorción de agua. Con ello se reduce también la penetración de cloruro en agua que contiene cloruro, lo que adicionalmente imposibilita o al menos retarda claramente una corrosión de acero eventual.

25

Ejemplo 7

Determinación del efecto de inhibición de la corrosión de polvos mediante pruebas de laboratorio

30

El propósito de la investigación era la cuantificación de la eficacia de inhibición en investigaciones de laboratorio. El uso de métodos estandarizados (por ejemplo, la prueba según la norma ASTM) no existe en este caso, dado que no surten efecto propiedades específicas especialmente de polvos a base de compuestos de silicio, o solo en una medida reducida. Por tanto, en el laboratorio se investigó el efecto de una exposición a la intemperie cíclica con periodos secos y húmedos. Ante estas circunstancias pueden producirse efectos de secado del hormigón, que influyen en la corrosión.

35

El uso de cubos de hormigón prefabricados con una longitud lateral de 15 cm, que están equipados con en cada caso tres sensores para la monitorización de la velocidad de corrosión y del estado de corrosión, posibilita el registro continuo del comportamiento de corrosión. La formulación de hormigón usada y las condiciones de producción se agrupan en las tablas 2 a 3. El objeto de ensayo para la realización de los ensayos de corrosión se representa esquemáticamente en la Fig. 1.

40

Tabla 4

Formulación del hormigón usado usando cemento Portland CEM I.

Formulación	Agua [kg/m3]	Cemento [kg/m3]	Aditivo [kg/m3]		
			0 - 4 mm	4 - 8 mm	8 - 16 mm
Hormigón W/Z 0,6 grano máximo \varnothing 16	210	350	895	358	537

45

Se instalaron 3 barras de armadura con un diámetro de 8 mm y una longitud de 45 mm como sensores. Su cobertura de hormigón ascendió a 10 mm, 28 mm y 46 mm. Para la medición de la corriente de corrosión se conectaron estos sensores con en cada caso un cátodo (en la Fig. 1 se representa solo un cátodo).

50

Mediante ciclos de mojado/seco con 5 días a 35°C y 2 días de inmersión en solución de electrolito se simuló la exposición a la intemperie, tal como se produce en el transcurso de solicitaciones temporales. Los ciclos de mojado/seco realizados en el marco de los ensayos aparecen en obras de construcción habitualmente solo de una o

5 dos veces al año. Por tanto, la penetración de cloruros en estas condiciones de ensayo puede simularse en una forma muy acelerada (2 semanas corresponderían en este caso a aproximadamente 1 año). Con el polvo 1 del ejemplo 1 se produjeron 2 cuerpos de prueba diferentes. Los objetos de ensayo P1 y P2 se produjeron con un contenido en polvo del 2% (P1), o el 4% (P2), con respecto al contenido en cemento, usando la composición de hormigón de la tabla 4. La cantidad de polvo utilizada corresponde a un contenido en sustancia activa, con respecto al compuesto de organosilicio, del 1% en peso, o el 2% en peso.

10 Los cuerpos de prueba se desmoldaron tras 4 días y a continuación se almacenaron durante 7 ½ semanas al 100% de humedad del aire relativa a temperatura ambiente. A continuación se empezó con el tratamiento cíclico de las muestras, sumergiéndose las muestras en cada caso en disolución de NaCl acuosa 1 M.

15 En las Figs. 2a y 2b se indican las evoluciones de corriente de corrosión de estos cuerpos de prueba en los sensores con 10 mm de solapamiento del cuerpo P1 (con el 2% en peso de polvo 1) y P2 (con el 4% en peso de polvo 1). El cuerpo de prueba P2 no muestra ninguna corrosión. Por el contrario, en el cuerpo de referencia P1 en la capa de armadura más inferior (10 mm) se observó la activación de corrosión. El cuerpo P1 muestra en el transcurso del tiempo una cierta reducción de la velocidad de corrosión, lo que puede atribuirse a un cierto efecto de inhibición. Sin embargo, debido a los presentes datos tiene que evaluarse sin embargo una concentración de polvo del 2% en peso como demasiado reducida para una acción de protección frente a la corrosión eficaz. Por el contrario, la concentración de sustancia activa del compuesto de silicio de aproximadamente el 2% en peso (con el 4% en peso de polvo 1), con respecto al contenido en cemento, presenta claramente un efecto de inhibición de la corrosión.

20

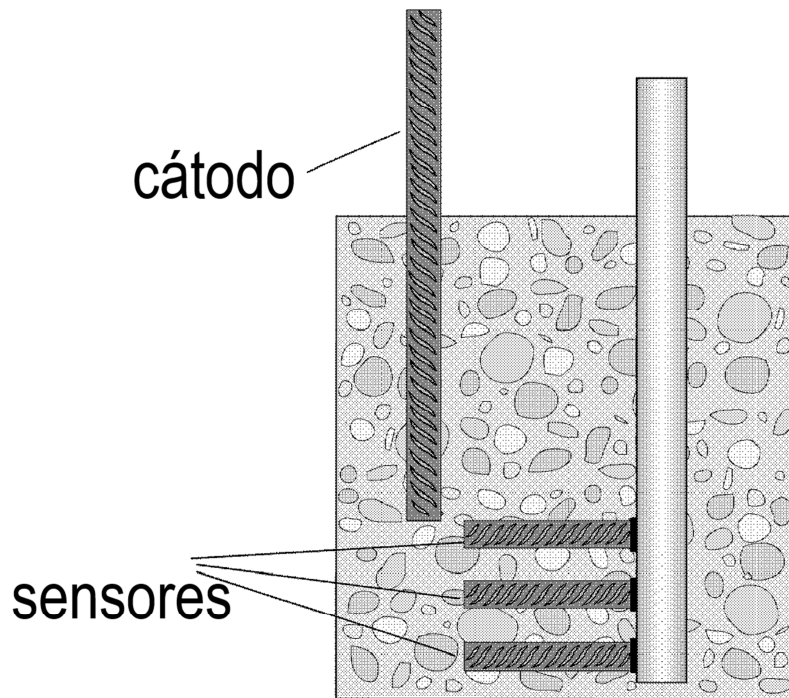
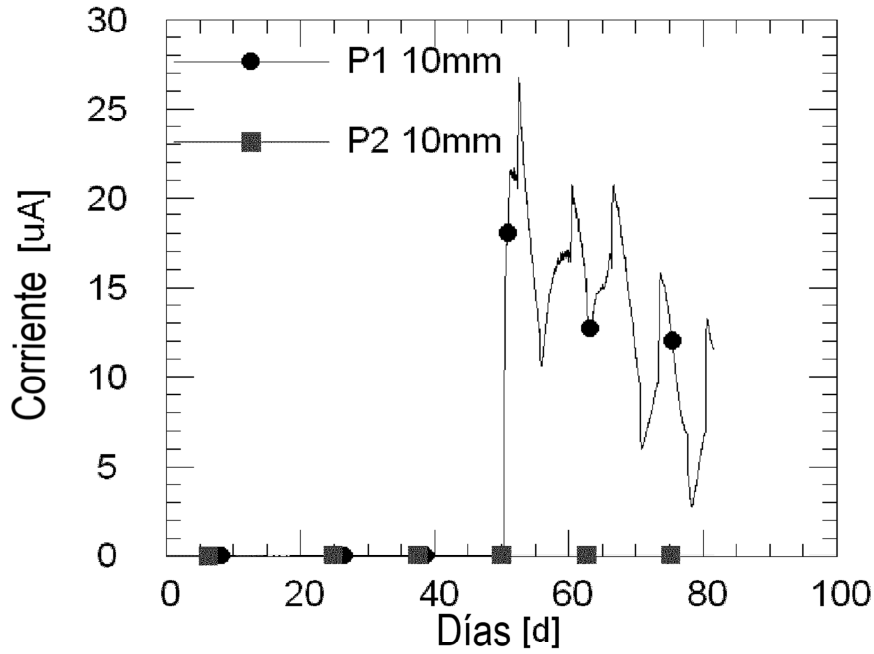


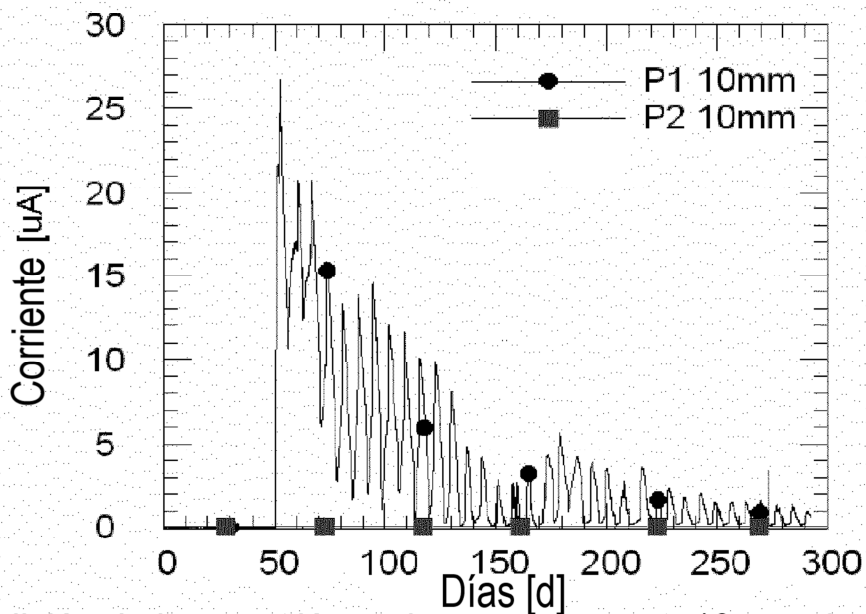
Fig. 1: Objeto de ensayo para la realización de los ensayos corrosión.

Fig. 2a:



Medición de la corrosión en los sensores con 10 mm de recubrimiento de los cuerpos P1 y P2.

Fig. 2b:



Medición de la corrosión en los sensores con 10 mm de re cubrimiento de los cuerpos P1 y P2.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla dispersable, redispersable o soluble en agua, a base de

5 (i) al menos un polímero soluble en agua y

(ii) al menos un compuesto de organosilicio con al menos un enlace Si-O-Si,

10 ascendiendo el contenido en polímero orgánico (i) a del 40 al 80% en peso y siendo con respecto a la suma de polímero orgánico (i) y compuesto de organosilicio (ii),

15 siendo el compuesto de organosilicio una mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos, conteniendo la mezcla oligomérica del 50 al 100% en peso de alquilalcoxisiloxanos y presentando esencialmente un grado de oligomerización de desde 2 hasta 20, y cumpliendo la mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos la fórmula



20 siendo los grupos R'' iguales o diferentes y representando R'' un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 1 a 18 átomos de C, preferiblemente metilo, etilo, propilo, hexilo, octilo, hexadecilo, siendo los grupos R''' iguales o diferentes y representando R''' un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de C, preferiblemente metilo, etilo, propilo, y siendo $1,0 < x < 2,0$ y $0,5 < y < 1,0$ con la condición $(2y + x) = 3$.

25 2.- Mezcla según la reivindicación 1, en la que la mezcla oligomérica de alquilalcoxisiloxanos utilizada para la producción de la mezcla presenta del 70 al 100% en peso, en particular desde el 80 hasta el 99% en peso, de alquilalcoxisiloxanos con un grado de oligomerización de 2 a 10, en particular desde 3 hasta 6.

30 3.- Mezcla según la reivindicación 1 o 2, en la que el polímero orgánico soluble en agua es un polímero producido sintéticamente, en particular en forma de un poli(alcohol vinílico) modificado y/o sin modificar con un grado de hidrólisis de desde el 70 hasta el 100% en moles y una viscosidad de Höppler como disolución acuosa al 4% de desde 1 hasta 50 mPas (medida a 20°C según la norma DIN 53015) y/o polivinilpirrolidona, poliacrilatos, polimetilacrilatos, poli(óxidos de alquileo) y/o polimaleinatos.

35 4.- Mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero orgánico soluble en agua representa un biopolímero natural y/o producido sintéticamente, que dado el caso está modificado sintéticamente, y en particular es almidón, éter de almidón, dextrinas, éter de celulosa, caseína y/o proteína de soja.

40 5.- Mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la mezcla dispersable o redispersable en agua, cuando está dispersada o redispersada en agua, presenta un tamaño medio de partícula de desde 0,1 hasta 50 µm, en particular desde 0,2 hasta 30 µm.

45 6.- Mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la mezcla dispersable o redispersable o soluble en agua presenta un tamaño medio de partícula de desde 20 hasta 500 µm, en particular desde 50 hasta 250 µm.

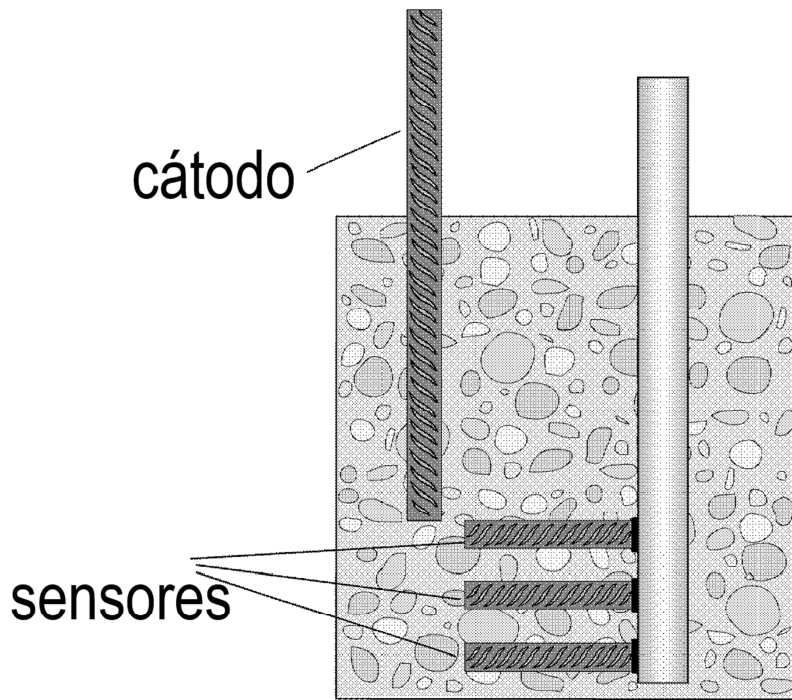
50 7.- Mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la mezcla contiene además aditivos adicionales, en particular agentes de hidrofobización, tales como ácidos grasos así como sus sales y ésteres, alcoholes grasos, silanos, formadores de poros de aire, humectantes, desespumantes, emulsionantes, adyuvantes formadores de película, aceleradores del fraguado y de la solidificación, retardadores del fraguado, espesantes, dispersantes, aditivos de control de la reología, tales como licuefactores de cemento, policarboxilatos, poli(éteres de carboxilato), poliacrilamidas así como espesantes, inhibidores de la corrosión, tales como benzoatos de alquilamonio, aminoalcoholes, ácido glucónico y/o sus sales alcalinas y alcalinotérreas, agentes de retención de agua, fibras de celulosa así como éter de celulosa, éter de almidón, éter de guar, aditivos para la reducción de eflorescencias, de la sedimentación y/o de la flotación, cargas y aditivos para la reducción del bloqueo de polvo así

55 8.- Procedimiento para la producción de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que

60 - en una primera etapa se mezcla al menos el 10% en peso de al menos un polímero orgánico según (i) con respecto a la cantidad total de compuestos de organosilicio, con al menos un compuesto de organosilicio según (ii), se añade la cantidad dado el caso restante de polímero orgánico durante y/o tras la dispersión, se añade opcionalmente aditivos adicionales antes de, durante y/o tras la dispersión y

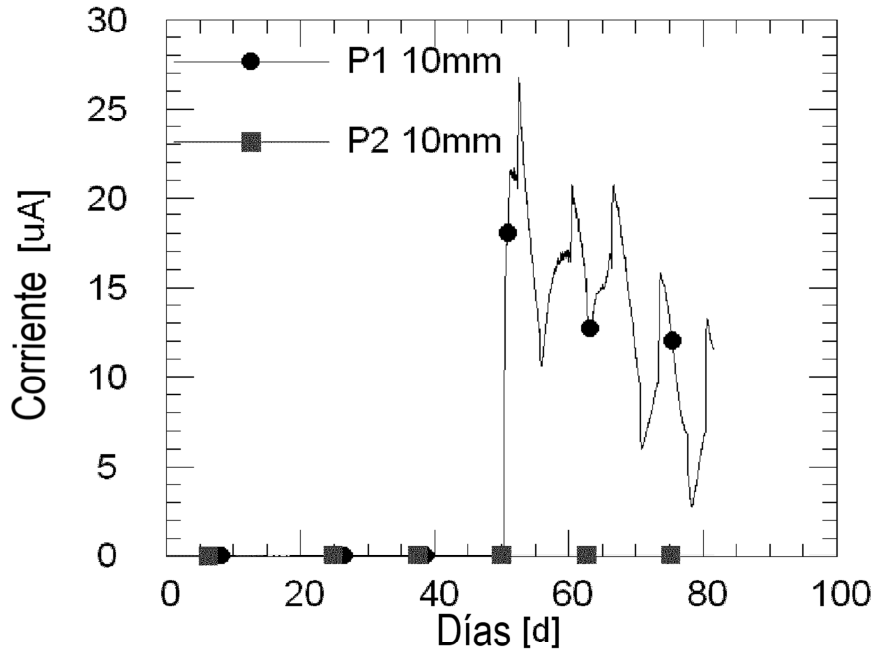
65 - en una segunda etapa se seca la dispersión obtenida en la primera etapa, pudiendo añadirse durante y/o tras el secado aditivos adicionales.

- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que en la segunda etapa para el secado se realiza un secado por pulverización, liofilización, secado en lecho fluidizado, secado por rodillos, granulación o un secado rápido.
- 5 10.- Uso de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9 en y/o sobre masas que contienen al menos un aglutinante mineral, en particular un aglutinante de fraguado hidráulico, para la protección del material de construcción mineral natural y/o producido sintéticamente frente a la corrosión.
- 10 11.- Uso según la reivindicación 10, en el que los materiales de construcción minerales están en contacto con metal, rodean o encierran metal, y seleccionándose las masas que contienen al menos un aglutinante mineral de la serie hormigón, en particular hormigón armado, hormigón expandido, hormigón celular, fibrocemento, hormigón poroso, fibrocemento de acero, hormigón proyectado, hormigón hidráulico, hormigón compactado, hormigón centrifugado, hormigón de vacío, hormigón autocompactable (SCC), hormigón para pavimento, hormigón de gravilla, hormigón drenante, hormigón de alta resistencia y ultraalta resistencia, hormigón esponjoso de vidrio, terracota, revoques de yeso y/o cal y/o cemento, morteros de reparación, morteros de protección térmica completa, adhesivos para juntas, adhesivo de azulejos, masas de nivelación, masillas, barros de sellado, pinturas en polvo así como pinturas de hormigón.
- 15 12.- Uso de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9 para la protección de metal frente a la corrosión, estando rodeado el metal por material de construcción mineral.
- 20 13.- Uso de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9 para la protección de piedras de construcción, elementos de construcción, obras de construcción frente a la corrosión.
- 25 14.- Uso de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9 como agente o en preparaciones para la solidificación de piedras.
- 30 15.- Uso de una mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9 para el recubrimiento de cables, en particular para el aislamiento de cables y/o para la hidrofobización de superficies de cable.
- 35 16.- Uso de al menos una composición que contiene mezcla dispersable, redispersable o soluble en agua según una de las reivindicaciones 1 a 7, y agua para la protección de sustratos frente a la corrosión.
- 40 17.- Uso según la reivindicación 16, en el que los sustratos son metal así como materiales de construcción minerales naturales y/o producidos, estando rodeado el metal preferiblemente por materiales de construcción minerales y siendo los materiales de construcción preferiblemente piedras de construcción, elemento de construcción, mortero, y/o hormigón.
- 45 18.- Uso según la reivindicación 17, en el que la mezcla o la composición durante la producción se añade a los materiales de construcción minerales o se pone en contacto con los mismos.
- 50 19.- Preparación, que se base en agua y al menos de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9.
- 20.- Preparación o agente que contiene al menos una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o producida según la reivindicación 8 o 9, estando contenida la mezcla en una concentración de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, con respecto al respectivo contenido seco, en la preparación o en el agente, para su uso según al menos una de las reivindicaciones 10 a 15.



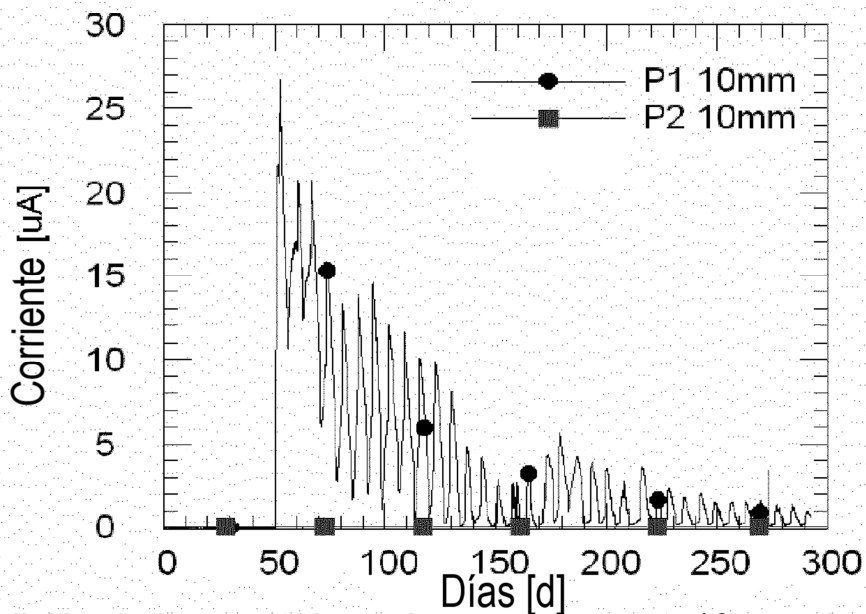
-
Fig. 1: Objeto de ensayo para la realización de los ensayos
corrosión.

Fig. 2a:



Medición de la corrosión en los sensores con 10 mm de recubrimiento de los cuerpos P1 y P2.

Fig. 2b:



Medición de la corrosión en los sensores con 10 mm de re cubrimiento de los cuerpos P1 y P2.