

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 329**

21 Número de solicitud: 201031445

51 Int. Cl.:

C04B 16/04 (2006.01)

C04B 24/38 (2006.01)

C04B 26/28 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **29.09.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
25.04.2012

71 Solicitante/s:
**INSTITUTO CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO DE
NAVARRA, S.A.
AVDA. PIO XII, 53
31008 PAMPLONA, NAVARRA, ES**

72 Inventor/es:
**ÁLVAREZ GALINDO, JOSÉ IGNACIO;
FERNÁNDEZ ÁLVAREZ, JOSÉ MARÍA;
LASHERAS ZUBIATE, MARÍA y
NAVARRO BLASCO, IÑIGO**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

54 Título: **USO DE CARBOXIMETILQUITOSANOS COMO ADITIVOS EN COMPOSICIONES
CONGLOMERANTES.**

57 Resumen:

Uso de carboximetilquitosanos como aditivos en composiciones conglomerantes.

La presente invención pertenece al campo de las composiciones conglomerantes para construcción, más concretamente se refiere al uso de carboximetilquitosano como aditivo floculante y acelerador del fraguado en composiciones conglomerantes del tipo cemento, mortero de cemento, hormigón, lechada, estuco y similares. La invención también se refiere a composiciones conglomerantes que comprenden carboximetilquitosano, así como al método para su preparación.

ES 2 379 329 A1

DESCRIPCIÓN

USO DE CARBOXIMETILQUITOSANOS COMO ADITIVOS EN COMPOSICIONES CONGLOMERANTES

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de las composiciones conglomerantes para construcción, más concretamente se refiere al uso de carboximetilquitosano como aditivo floculante y acelerador del fraguado en composiciones conglomerantes del tipo
10 cemento, mortero de cemento, hormigón, lechada, estuco y similares. La invención también se refiere a composiciones conglomerantes que comprenden carboximetilquitosano, así como al método para su preparación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En una mezcla de cemento u hormigón, tanto el estado plástico (fresco) como el estado endurecido de la misma están definidos por el tipo y grado de atracción entre partículas. El proceso de "sangrado", definido como la aparición de agua con su acumulación en la superficie de los materiales y separación heterogénea (segregación) por diferencia de densidad de la fase acuosa y del árido, está muy
20 condicionado precisamente por el tipo de atracción entre partículas. La misión principal de determinado tipo de aditivos floculantes (o espesantes) es, justamente, minimizar o reducir esta separación heterogénea de fases, mediante la alteración de la fuerzas de atracción entre las partículas, lo que afecta al estado coloidal de la fase acuosa del cemento. Debe tenerse en cuenta que el "sangrado" afecta a la durabilidad, a las
25 resistencias mecánicas y a las posibilidades de aplicación del material (Josserand *et al. Cement and Concrete Research* 2006;36(9):1603-1608).

Se piensa que el proceso de floculación o espesamiento del material ocurre por la interacción de grupos de alta carga en la cadena molecular del agente floculante con
30 las partículas de cemento. Las cadenas resultan adsorbidas sobre esas partículas, uniéndolas y dando lugar a una atracción entre partículas. La cohesión se incrementa, se reduce el escurrimiento en el test de la mesa de sacudidas y se reduce el "sangrado". Los efectos sobre las resistencias mecánicas a compresión dependen estrechamente de la dosis de floculante o espesante utilizada

(Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook*, “2nd Edition, Noyes Publications, New Jersey, 1995).

5 Particularmente, en el contexto de morteros de revoco o proyectado, es necesario que el material tenga una consistencia tal que no escurra por el paramento vertical, y además suele requerirse, para ciertas aplicaciones como morteros de proyección para túneles, un acortamiento sustancial de los tiempos de fraguado, lo que obliga al empleo de aditivos aceleradores de fraguado.

10 Este segundo tipo de compuestos reducen los tiempos de fraguado y aceleran el desarrollo de las resistencias mecánicas tempranas, lo que implica ventajas sobre los tiempos de ejecución de las obras, puesta en servicio, reducción de riesgos por heladas, etc.

15 Habitualmente, la solución conjunta a ambos requerimientos (espesamiento de la mezcla en fresco del cemento y aceleración de los tiempos de fraguado) se consigue mediante el empleo de dos o más aditivos diferentes. Algunos de los aditivos utilizados, especialmente como acelerantes de fraguado, presentan problemas asociados a su empleo. Por ejemplo, la corrosión de armaduras metálicas
20 incorporadas al sistema de cemento cuando se emplea el cloruro cálcico como acelerante; o el elevado nivel de sales solubles que incorporan a la mezcla, dadas las, en general, elevadas dosificaciones necesarias para algunos de estos productos (Justnes y Nygaard, *Cement and Concrete Research* 1995;25(8):1766-1774; Aiad *et al.*, *Cement and Concrete Research* 2003;33:9-13; Aggoun *et al.* *Construction and*
25 *Building Materials* 2008;22:106–110).

Por su parte, los polielectrolitos que en ocasiones se han utilizado como espesantes o floculantes o bien tienen repercusiones medioambientales por su origen y perjudicial efecto sobre los ecosistemas (como por ejemplo los polímeros de
30 poliacrilamida o polivinilos) o bien su origen no contribuye al desarrollo sostenible de la industria de la construcción (como los derivados celulósicos, con origen vegetal y los riesgos inherentes de deforestación).

Se han intentado buscar aditivos que superasen los anteriores problemas y que en la medida de lo posible actuaran como aditivos multifuncionales, por ejemplo como aditivo tanto floculante como acelerador del fraguado, con el fin de reducir el uso de diferentes aditivos en la preparación de composiciones cementosas.

5

Uno de los aditivos que se han venido utilizando es el quitosano. El quitosano es el producto de la N-desacetilación de un biopolímero natural, la quitina. Consiste en unidades de glucosamina y de N-acetilglucosamina unidas a través de enlaces 1-4 glicosídicos. Se trata, por tanto, de un derivado de la quitina, biopolímero natural, segundo en abundancia tras la celulosa, que aparece en los exoesqueletos de invertebrados, como los crustáceos y los insectos. El quitosano presenta buena solubilidad en diferentes soluciones ácidas, y es insoluble en soluciones acuosas neutras y alcalinas. El término quitosano se emplea de forma genérica para designar a todo copolímero a base de glucosamina y N-acetilglucosamina, independientemente de su peso molecular (50 a 2000 kDa) y grado de desacetilación (40-98%), aunque se ha comprobado que el grado de desacetilación y el peso molecular condicionan las propiedades del polímero. El quitosano presenta una buena resistencia en medios alcalinos, es flexible y presenta alta resistencia al calentamiento, debido a los enlaces de hidrógeno intramoleculares que se forman entre los grupos hidroxilo y amino (Muzzarelli, C., and Muzzarelli, R.A.A, *Journal of Inorganic Biochemistry* 2002;92(2):89-94).

BRPI0600628, WO86/00291, JP52022026 y JP2001316162 son algunos de los documentos que describen el uso del quitosano como aditivo en composiciones conglomerantes para construcción. Sin embargo, topan con el problema de la escasísima solubilidad de este compuesto, especialmente a los pH fuertemente básicos de este tipo de composiciones.

El documento BRPI0600628 describe una composición cementosa adecuada para la construcción de pozos petrolíferos que comprende quitosano en una proporción de 1-5%. La adición de quitosano a la matriz de cemento Portland le confiere mayor resistencia mecánica y disminuye la probabilidad de fisuras en condiciones severas de temperaturas.

La solicitud WO 86/00291 describe composiciones cementosas que comprenden un agente floculante seleccionado de una lista de polímeros entre los cuales se encuentra el quitosano. No obstante, la realización preferente contempla el uso de carboximetilcelulosa.

5

El documento JP52022026 describe una composición cementosa que comprende cemento Portland y quitosano. El producto moldeado con la composición descrita en este documento tiene una resistencia a la flexión superior a la que se consigue para el producto moldeado en ausencia de quitosano.

10

El documento JP2001316162 describe un método para incrementar la fuerza de una placa de silicato de calcio para paredes y tejados que comprende añadir al material base una solución ácida de quitina y quitosano durante el curado en un autoclave.

15

El uso de quitosano como aditivo en composiciones conglomerantes para construcción plantea una problemática: la insolubilidad del quitosano sin modificar al pH fuertemente alcalino de la matriz conglomerante con base cemento Portland, limitando su acción sobre la fase acuosa de la mezcla y por tanto su acción sobre la reología en las mezclas en estado fresco.

20

Existe también la necesidad de desarrollar nuevos aditivos multifuncionales que mejoren las propiedades de los ya existentes y que actúen sobre más de una de las funciones principales definidas para otros aditivos, por ejemplo, que cumplan la doble misión de funcionar como agentes floculantes y aceleradores del fraguado. Además, es deseable que dichos aditivos puedan ser incorporados en dosis lo más bajas posibles en la matriz de las composiciones cementosas. Adicionalmente, sería también altamente deseable que fueran no cáusticos, lo que contribuye a la salud y seguridad en el trabajo.

25

30

La presente solicitud se basa en la comprobación por parte de los inventores de que la incorporación de carboximetilquitosano, un derivado carboximetilsustituido del quitosano, como aditivo en composiciones conglomerantes (como por ejemplo morteros de cemento o similares) tiene como consecuencia un doble efecto:

- un claro efecto espesante (floculante) del sistema en estado fresco (o plástico), observándose una reducción del valor del escurrimiento en la mesa de sacudidas (ensayo tipificado en las normas UNE-EN para valorar la consistencia de un mortero en estado fresco), con reducciones, y por tanto espesamientos, de hasta el 50% en función de la dosis.

- una notable aceleración del fraguado en estas mezclas, con reducciones en el tiempo de trabajabilidad ya estudiadas de hasta un 98% (de 322 minutos, con relación 0,5 agua/cemento, para un mortero sin aditivo, a 7 minutos de tiempo de trabajabilidad para morteros con 0,5% de aditivo en masa con respecto al cemento).

Además, este doble efecto se manifiesta claramente a partir de dosis muy bajas de carboximetilquitosano, especialmente si se compara con las dosis necesarias de otros aditivos para conseguir efectos similares (aproximadamente 4-6% en el caso de los aluminatos y 8-12% en el caso de los silicatos, siempre referido sobre el peso del cemento/aglomerante. Rey A., Hormigón Proyectado: Dosificación, Fabricación y Puesta en Obra, I Jornada sobre Hormigón Proyectado, *on line*, www.comerciallinas.com/PDF/Sikaproyectado.pdf) y en ausencia de cloruros. Por tanto, algunas de las ventajas de la presente invención son: la reducción del consumo de materias primas, la optimización de los costes y la reducción de los riesgos derivados de la utilización de productos químicos corrosivos en las obras (se reducen las restricciones en el transporte, las limitaciones en las condiciones de almacenamiento y el riesgo de accidente por exposición a productos químicos por vía respiratoria o dérmica).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Resultados de distribución de tamaño de partícula en suspensiones de cemento para el aditivo 1, carboximetilquitosano. Control: 0% de aditivo. L1 a L10 (0,1% hasta 1% de aditivo, peso/peso aditivo/cemento). Diámetro de partícula vs % volumen.

Figura 2: Resultados de distribución del tamaño de partícula en suspensiones de cemento para el aditivo 2, quitosano sin modificar de alto peso molecular. Control: 0%

de aditivo. H1 a H10 (0,1% hasta 1% de aditivo, peso/peso aditivo/cemento). Diámetro de partícula vs % volumen.

5 **Figura 3.** Resultados de distribución de tamaño de partícula en suspensiones de cemento para el aditivo 3, hidroxipropilquitosano. Control: 0% de aditivo. L1 a L10 (0,1% hasta 1% de aditivo, peso/peso aditivo/cemento). Diámetro de partícula vs % volumen.

10 **Figura 4.** Resultados de distribución de tamaño de partícula en suspensiones de cemento para el aditivo 4, hidroxipropilmetilcelulosa. Control: 0% de aditivo. Suspensiones 1 a 10 (0,1% hasta 1% de aditivo, peso/peso aditivo/cemento). Diámetro de partícula vs % volumen.

15 **Figura 5.** Resultados de distribución de tamaño de partícula en suspensiones de cemento para un aditivo superplastificante, MELFLUX 2651 F (copolímero de metilpolietilenglicol-metacrilato y ácido metacrílico y sales sódicos). Control: 0% de aditivo. L1 a L10 (0,1% hasta 1% de aditivo, peso/peso aditivo/cemento). Diámetro de partícula vs % volumen.

20 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La presente invención está basada en el sorprendente doble efecto que tiene el carboximetilquitosano en la floculación y en la aceleración del fraguado en composiciones conglomerantes destinadas a la construcción.

25 Para facilitar la comprensión de la presente invención, a continuación se indica el significado de algunos términos y expresiones tal como se utilizan en esta descripción.

30 Por "composición conglomerante" o "mezcla de conglomerante" para construcción, se entiende cualquier composición en la que se mezcle al menos un conglomerante para construcción con un fluido mezclante, agua típicamente, opcionalmente con uno o más áridos de diversos tamaños de grano y, también opcionalmente, con uno o más aditivos y/o adiciones. En consecuencia, las composiciones conglomerantes incluyen ambas mezclas, es decir, mezclas que incluyan al menos un conglomerante, agua y

opcionalmente aditivos y/o adiciones, carentes de áridos y mezclas que contengan agua, al menos un conglomerante, áridos y, opcionalmente aditivos y/o adiciones. Como el experto en la materia entenderá, dichas mezclas pueden ser bastardas o mixtas, es decir que pueden combinar varios tipos de conglomerantes.

- 5 El término “conglomerante” para construcción se refiere a aquellos productos de naturaleza inorgánica y mineral obtenidos a partir de materias primas naturales y, en su caso, de subproductos industriales, que en estado sólido y seco, amasados con un fluido mezclante, en particular agua, fraguan y endurecen por ser estables en tales condiciones los compuestos resultantes de su hidratación. Son por tanto materiales
- 10 capaces de unir fragmentos de una o varias sustancias y dar cohesión al conjunto, por transformaciones químicas en su masa que originan nuevos compuestos y se emplean para producir conglomerados a fin de obtener elementos constructivos estables y perdurables. Un conglomerante se denomina aéreo cuando sólo puede endurecer en contacto con el aire y se denomina hidráulico cuando indistintamente puede endurecer
- 15 en contacto con el aire y sumergido en agua. Según la presente invención un conglomerante para construcción se selecciona preferentemente entre un cemento, una cal, un yeso y/o sus mezclas.

El “conglomerante de cemento” es en particular el denominado “cemento”, obtenido

20 por clinkerización y perteneciente a los conglomerantes hidráulicos de acuerdo, por ejemplo, con la normativa europea EN 197-1:2000 y EN 197-2:2000 y española UNE-EN-197-1:2000. Por tanto, en el contexto de la presente invención, el término cemento se refiere a aquel conglomerante cuyo componente principal es el “clínker”. El clínker puede ser del tipo Pórtland (se obtiene al calcinar hasta fusión parcial mezclas muy

25 íntimas, preparadas artificialmente, de calizas y arcillas, hasta conseguir la combinación prácticamente total de sus componentes) o de aluminato de calcio (se obtiene por fusión de una mezcla de calizas y bauxitas). Desde el punto de vista químico se trata en general de una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio.

El termino “cemento” en el contexto de la invención también se refiere a cementos con

30 características especiales y pertenecientes a la subclasificación de cementos señaladas por las normas UNE 80.303-1:2001, 80.303-2:2001, 80.303-3:2001 y UNE 80305:2001.

El término “cal” tal y como se utiliza en el presente documento se refiere a aquel conglomerante constituido principalmente por óxidos e hidróxidos de calcio (CaO , Ca(OH)_2), con cantidades menores de magnesio, (MgO , Mg(OH)_2), silicio (SiO_2), aluminio (Al_2O_3) y hierro (Fe_2O_3), por ejemplo según la normativa europea y española
5 UNE-EN 459-1 de 2002.

El término “yeso”, según la presente invención, es un producto preparado a partir de una piedra natural denominada aljez (sulfato de calcio dihidrato: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mediante deshidratación y posterior molienda, que una vez amasado con agua, fragua
10 y endurece. El yeso puede incorporar también áridos ligeros y determinados aditivos para modificar sus características (yesos de segunda y tercera generación). Ejemplos de yesos están recogidos en la norma europea UNE-EN 13279-1:2006.

En construcción, la mezcla de un conglomerante y agua se denomina “pasta” y se dice
15 de consistencia normal cuando la cantidad de agua de amasado es igual a los huecos del conglomerante suelto; si es menor será seca y mayor fluida, llamándose “lechada” cuando se amasa con mucha agua. Las pastas adoptan el nombre del conglomerante (por ejemplo pasta de cemento o pasta de yeso). Si intervienen dos o más conglomerantes, se llaman pastas mixtas o bastardas (por ejemplo pasta de cal y
20 cemento).

Los términos “mortero” y “hormigón” (también llamado “concreto”) en el campo de la construcción se definen como "mezclas de uno o más conglomerantes inorgánicos, áridos, agua y opcionalmente aditivos y/o adiciones)" y también se denominan según
25 sea el conglomerante. En el contexto de la presente invención, hablamos de mortero cuando el árido utilizado es fino y hormigón cuando incluye tanto árido fino como grueso.

El término “árido” ó “agregado”, tal y como se entiende en construcción, se refiere a un
30 material granular inerte formado por fragmentos de roca (piedra, grava y gravilla) o arenas que se añaden a uno o más conglomerantes inorgánicos para formar hormigón o mortero y están clasificados en particular en los estándares UNE 146100 (Áridos para morteros. Definiciones y requerimientos), UNE-EN 12620/AC:2004 (Áridos para hormigón) y UNE 146901:2002 (Áridos. Designación). Se define como árido fino, el
35 material compuesto por partículas duras y resistentes, del que pasa por el tamiz nº 4

ASTM un mínimo del 95 % en peso. Se define como árido grueso, la fracción de árido mineral de la que queda retenida en el tamiz nº 4 ASTM un mínimo del 70% en peso. Los áridos gruesos podrán ser rodados o de machaqueo.

- 5 El término “arena” tal y como aquí se utiliza, se refiere a todo material procedente de rocas naturales, reducido por la naturaleza o mediante machaqueo, a partículas cuyos tamaños están comprendidos entre 0,02 mm y 5 mm.

10 “Aditivos” en el campo de la construcción, son aquellas sustancias o productos (inorgánicos u orgánicos) que incorporados a un mortero u hormigón antes del amasado (o durante el mismo o en el transcurso de un amasado suplementario) en una proporción no superior al 5% del peso del conglomerante, producen la modificación deseada, en estado fresco o endurecido, de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento. Estos aditivos
15 están clasificados en particular en la norma europea EN 934.2 y su versión oficial en España UNE-EN 934.2. Existen otra variedad de productos que, sin ser propiamente aditivos y por tanto sin clasificarse como ellos, pueden considerarse como tales, ya que modifican propiedades del hormigón, como ocurre con los colorantes o pigmentos que actúan sobre el color, los generadores de gas que lo hacen sobre la densidad, etc.

20

“Aditivo acelerador de fraguado”: Aditivo que reduce el tiempo de transición de la mezcla para pasar del estado plástico al rígido y que normalmente reduce su tiempo de trabajabilidad.

De forma genérica, la incorporación de un acelerante de fraguado produce un aumento
25 de la resistencia inicial, y una disminución en la resistencia final.

Los “floculantes” son aditivos que tienen por finalidad incrementar la velocidad de exudación y disminuir el volumen de ésta, al mismo tiempo que reducen el flujo e incrementan la cohesividad y rigidez inicial de la mezcla.

30

El término “adiciones” se refiere a aquellos materiales de naturaleza inorgánica que destacan por sus características puzolánicas o hidráulicas y que se añaden a un hormigón o mortero en dosis mayores del 5% del peso del conglomerante (10 – 15%), por ejemplo filleres calizos y puzolanas naturales o artificiales (cenizas volantes,
35 escorias de altos hornos, humo de sílice, ect). Su función es análoga a la de los

aditivos, mejorar sus propiedades o dotarlo de características especiales. A modo de ejemplo, en las normas UNE 83414:1990, UNE 83481:1996 y UNE 83460:2005 se dan recomendaciones para la adición a los hormigones de: cenizas volantes, escorias y humo de sílice respectivamente.

5

“Aproximadamente”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un intervalo de valores próximo a un valor especificado, tal como \pm el 10% de un valor especificado. Por ejemplo, “aproximadamente 20” incluye \pm el 10% de 20, o desde 18 hasta 22. Además, con independencia de que se especifique o no el término “aproximadamente”, el experto en la materia entiende que cualquier valor numérico expresado en el presente documento engloba un intervalo de valores próximo. Tales variaciones de un valor especificado pueden ser resultado de los errores experimentales durante la correspondiente medición.

10

15

El primer objeto de la presente invención es el uso de un carboximetilquitosano como aditivo floculante y acelerador del fraguado en composiciones conglomerantes para construcción.

20

El carboximetilquitosano resulta de utilidad como aditivo para una gran variedad de composiciones conglomerantes como por ejemplo pasta, lechada, estuco, mortero, hormigón, etc. No obstante, debido al sorprendente efecto en el fraguado y en la floculación de dichas composiciones se hace especialmente adecuado para aquellas aplicaciones que requieran tiempos cortos de trabajabilidad e incrementos notables de la viscosidad de las mezclas para evitar escurrimientos.

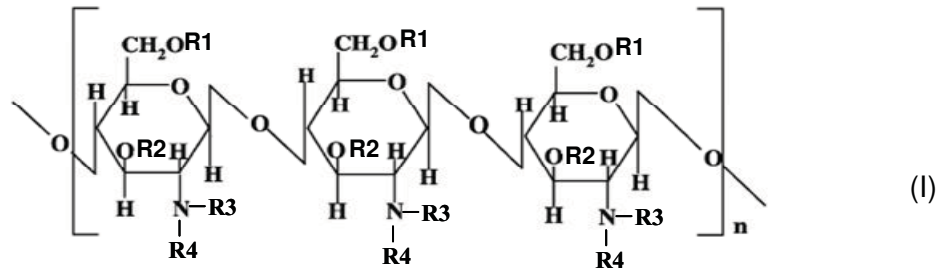
25

30

En una realización preferida de la invención el conglomerante de la composición es un cemento y se obtiene una “composición cementosa” o “mezcla de cemento”. Por ello, el uso de carboximetilquitosano es especialmente útil en la preparación de hormigón y mortero de cemento, especialmente en la preparación de hormigón proyectado y mortero de cemento proyectado (aquellos que aplicados a máquina se proyectan a gran velocidad sobre una superficie a través de una manguera y boquilla).

El carboximetilquitosano usado de acuerdo con la presente invención tiene la formula general (I):

5

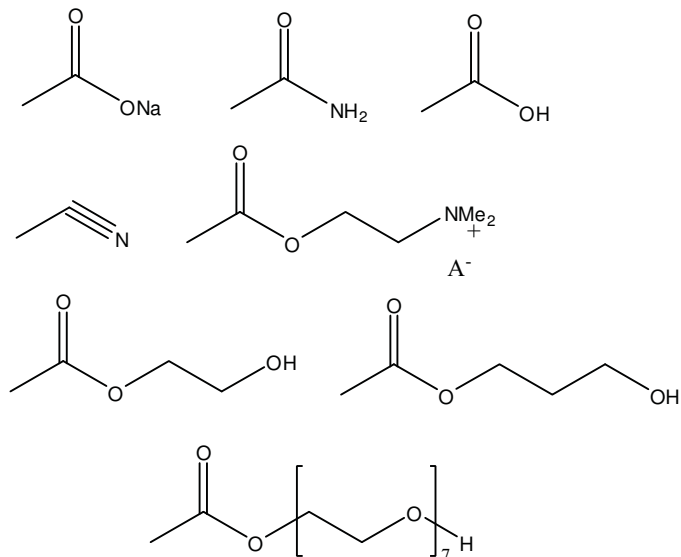


donde **R1 y R2** representan, independientemente entre si, H ó CH₂COOX;

R3 y R4, representan, independientemente entre si, H, CH₂COOX, CH₂CH₂Y,
 10 CH₂CH₂COOZ, COCH₃, ó CH(CH₃)CH₂CH₂COOX;

donde **X** representa un H, Na, Li o K,

Y se selecciona entre los siguientes grupos:



15 y **Z** se selecciona entre H, CH₂CH₃, Na y K;

n representa un número entre 35 y 6000; y con la condición de que al menos uno de entre R1, R2, R3 y R4 represente un grupo CH₂COOX.

20 El carboximetilquitosano es el producto de la incorporación de grupos carboximetilo en las cadenas poliméricas de quitosano. Estos grupos carboximetilos pueden incorporarse en diferentes puntos de anclaje de dichas cadenas poliméricas del quitosano. En el contexto de la presente solicitud, se prefiere el uso como aditivo floculante y acelerador del fraguado de un caboximetilquitosano seleccionado entre:

- i) N,O-carboximetilquitosano,
- ii) N-carboximetilquitosano,
- iii) O-carboximetilquitosano, y
- iv) N,N-carboximetilquitosano

5

La realización preferida de la invención contempla el uso de un N,O-carboximetilquitosano, cadena polimérica de quitosano [polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada)] con sustituciones de grupos carboximetilo en determinadas posiciones de la cadena (N1, N2, O6).

10

Además, el carboximetilquitosano utilizado en el contexto de la presente invención debe tener preferiblemente un grado de sustitución por grupos carboximetilo y/o otros grupos comprendido entre 0,5 y 1,9. El grado de sustitución (DSabs) marca la relación molar de grupos carboximetilo por unidades de monosacárido (Silva, D.A., et al., *Carbohydrate Polymers* 2004:58:163–171). Puede determinarse por ejemplo mediante titulación (también llamada titración) potenciométrica (Abreu FR., y Campana-Filho SP. *Polímeros: Ciencia y Tecnología* 2005;15(2):79-83).

15

De manera más preferente el carboximetilquitosano debe tener un grado de sustitución entre 0,7 y 1, aún más preferentemente entre 0,8 y 0,9. Así pues, como se puede deducir, es preferible el uso de carboximetilquitosanos con grados de sustitución altos.

20

Otro parámetro que define el tipo de carboximetilquitosano es el peso molecular del mismo. En el contexto de la presente invención se puede usar carboximetilquitosano de un rango de pesos moleculares comprendido entre 10 y 900 kDa. Una realización preferida de la invención contempla el uso de carboximetilquitosano de peso molecular comprendido entre 10-100 kDa, más preferentemente entre 40-60 kDa aproximadamente. (El peso molecular del carboximetilquitosano se puede determinar por ejemplo según el estándar definido para el quitosano, ASTM F2602-08e1 (*Standard Test Method for Determining the Molar Mass of Chitosan and Chitosan Salts by Size Exclusion Chromatography with Multi-angle Light Scattering Detection*))

25

30

Como se explicaba más arriba, el carboximetilquitosano proviene de la carboximetilación del quitosano. Este último, a su vez, es un producto derivado de la N-desacetilación de un biopolímero natural, la quitina. El proceso de desacetilación implica la eliminación de grupos acetilo de la cadena molecular de la quitina, dejando tras de sí un grupo completo amino (-NH₂). El grado de desacetilación en una muestra
5 de quitosano se refiere por tanto al contenido de grupos amino libres en las subunidades del polisacárido y se puede determinar por ejemplo, según el método descrito por Hidalgo *et al.* (*Ars Pharm* 2008; 49 (3):245-257) ó el estándar ASTM F2260-03(2008) (*Standard Test Method for Determining Degree of Deacetylation in*
10 *Chitosan Salts by Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) entre otros.

En este sentido, el carboximetilquitosano puede ser definido también en función del grado de desacetilación respecto a la quitina de la cual proviene. En el contexto de la presente invención se usan carboximetilquitosanos cuyo grado de desacetilación respecto a la quitina está comprendido entre el 70 y el 100%. El grado de
15 desacetilación respecto a la quitina debe ser por tanto alto, preferiblemente alrededor del 90% aproximadamente.

Todos los tipos de carboximetilquitosanos aquí descritos están disponibles comercialmente o pueden ser preparados, por ejemplo, de acuerdo con los métodos
20 descritos en Kittur F.S. et al., *Carbohydrate Polymers* 2002;49:185-193; y Mourya, V.K. e Inamdar N.N., *Reactive & Functional Polymers* 2008;68:1013-1051.

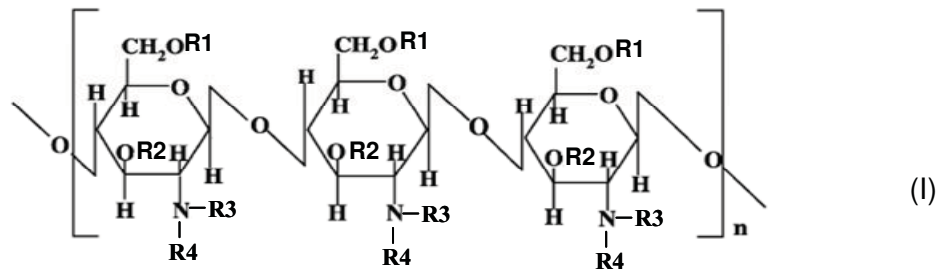
Un segundo objeto de la presente invención es una composición que comprende al menos un carboximetilquitosano y al menos un conglomerante para construcción (en
25 adelante composición de la invención). En una realización particular, el conglomerante se selecciona del grupo formado por un cemento, una cal, un yeso y/o sus mezclas.

En otra realización particular, el conglomerante es un cemento. Dosificado y mezclado apropiadamente con agua y áridos debe producir un hormigón o mortero que conserve su trabajabilidad durante un tiempo suficiente, alcanzar unos niveles de resistencias
30 preestablecido y presentar una estabilidad de volumen a largo plazo. Los cementos a emplear en la composición, serán preferentemente cementos Portland, tipos I a V, por ejemplo, según la norma europea UNE EN 197-1:2000, aunque según las condiciones locales lo aconsejen, también se podrán utilizar cementos naturales o con

características especiales, por ejemplo resistentes a los sulfatos, resistentes al agua de mar, con bajo calor de hidratación o cementos blancos.

En una realización particular de la invención, el cemento que se utiliza en la composición es del tipo CEM II, más preferentemente de la clase de resistencia media, 32,5 N.

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden un carboximetilquitosano con la fórmula general (I):

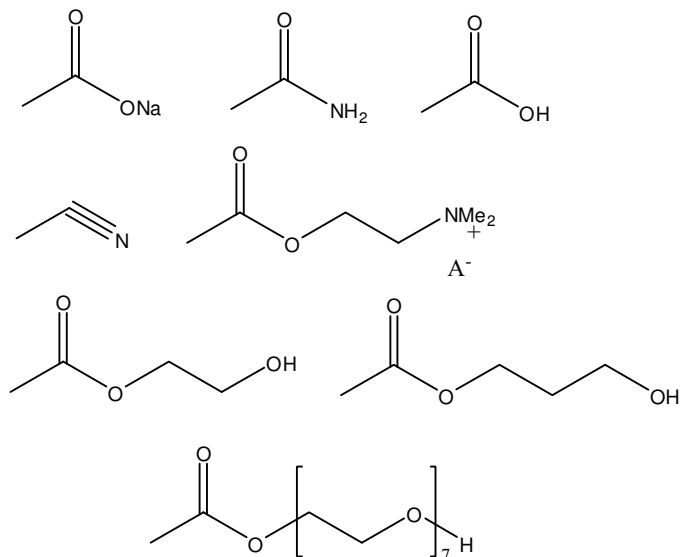


donde **R1 y R2** representan, independientemente entre si, H ó CH₂COOX;

R3 y R4, representan, independientemente entre si, H, CH₂COOX, CH₂CH₂Y, CH₂CH₂COOZ, COCH₃, ó CH(CH₃)CH₂CH₂COOX;

donde **X** representa un H, Na, Li o K,

Y se selecciona entre los siguientes grupos:



y **Z** se selecciona entre H, CH₂CH₃, Na y K;

n representa un número entre 35 y 6000; y con la condición de que al menos uno de entre R1, R2, R3 y R4 represente un grupo CH₂COOX.

- 5 De manera más específica el carboximetilquitosano usado en la composición de la invención está seleccionado entre:
- i) N,O-carboximetilquitosano,
 - ii) N-carboximetilquitosano,
 - iii) O-carboximetilquitosano, y
 - 10 iv) N,N-carboximetilquitosano

En una realización preferida el carboximetilquitosano utilizado es un N,O-carboximetilquitosano.

- 15 El grado de sustitución del carboximetilquitosano de la composición de la presente invención está comprendido entre 0,5 y 1,9, preferentemente entre 0,7 y 1, más preferentemente entre 0,8 y 0,9.

Asimismo, el carboximetilquitosano de la composición de la invención tiene un peso
20 molecular comprendido entre 10 y 900 kDa, preferiblemente entre 10-100 kDa y más preferiblemente entre 40-60 kDa.

El grado de desacetilación respecto a la quitina del carboximetilquitosano de la composición está comprendido entre el 70 y el 100%, preferiblemente alrededor de
90% aproximadamente.

25 Opcionalmente la composición de la invención puede comprender también algún árido. Los áridos estarán compuestos de partículas limpias, duras, resistentes, con una calidad uniforme. El empleo de áridos finos o gruesos, o una mezcla de ambos, se hará de acuerdo con el espesor de la composición cementosa a aplicar. Los áridos se
30 obtendrán por la selección y clasificación de materiales naturales o de machaqueo, o por una mezcla de ambos. Las curvas granulométricas más empleadas en el mortero u hormigón según esta invención serán: 0-8, 0-12, y 0-15, incluidas en la Norma UNE 83607.

La composición de la invención puede contener asimismo otro tipo de aditivos y/o adiciones como por ejemplo superplastificantes o reductores de agua, otros agentes modificadores de la reología, modificadores adicionales del tiempo de fraguado, aireantes, antiespumantes, agentes hidrofugantes etc.

5

La composición de la presente invención actúa como conglomerante y ejerce su función endureciéndose cuando es mezclada con agua. Así pues, una realización particular, contempla la composición de la invención comprendiendo un fluido mezclante, preferentemente agua. El agua de amasado debe estar limpia y libre de sustancias que puedan dañar a la composición (agua potable), y estará constituida por la añadida directamente a la amasada, y por la procedente de la humedad de los propios áridos.

10

En una realización particular y preferida de la invención la proporción en peso del carboximetilquitosano respecto al conglomerante en la composición está comprendida entre 0,05 y 1% aproximadamente. Con proporciones entre 0,05 y 0,2% se consigue un efecto espesante moderado. Para obtener un efecto espesante muy intenso es preferible usar proporciones de entre 0,2 y 1%, preferentemente entre 0,3 y 0,5%.

15

Cuando la composición de la invención está mezclada con agua, la relación en peso agua/conglomerante debe estar comprendida entre 0,30 y 0,70, preferiblemente entre 0,45 y 0,55.

20

La composición de acuerdo con la presente invención es particularmente útil en la preparación de mortero u hormigón. La composición de acuerdo con la presente invención también es útil en la preparación de monocapas, enfoscados, lechadas, revocos, gunitados, etc.

25

La composición de la presente invención se prepara mezclando y amasando los elementos de la misma. La mezcla puede realizarse manualmente ó preferiblemente en una mezcladora, por ejemplo una hormigonera. También se podrían utilizar un camión mezclador de cemento (camión hormigonera) o una planta mezcladora, modular o multifunción. El amasado se puede realizar en una amasadora mecánica o conjuntamente con el homogenizado en una mezcladora-amasadora de cemento.

30

35

Por tanto, otro objeto de la presente invención es un método para preparar la composición de la invención. El método comprende añadir al conglomerante un carboximetilquitosano. Si el carboximetilquitosano se añade en forma de polvo seco, la mezcla debe homogeneizarse y amasarse antes de ser mezclada con agua para su uso. Si el carboximetilquitosano se añade en forma de solución líquida podrá incorporarse al agua de amasado. Cuando la composición comprende adicionalmente áridos, éstos deben incluirse en la mezcla seca, la cual también debe homogeneizarse y amasarse antes de ser mezclada con agua para su uso.

5 En otra realización de la invención, el método comprende la preparación de mortero proyectado u hormigón proyectado. Dicho método puede realizarse por tres procesos distintos, que son: mezcla seca, mezcla húmeda y mezcla semi-húmeda:

- La mezcla seca es un procedimiento mediante el cual todos los componentes de la composición se mezclan previamente, excepto el agua, que se añade en la boquilla antes de la proyección de la mezcla, transportándose la mezcla en seco a través de mangueras de forma neumática hasta la boquilla. Esquemáticamente, el proceso se resume de la siguiente forma: El conglomerante y los áridos se mezclan hasta conseguir una perfecta homogeneidad; se introduce la mezcla en un alimentador, entrando en la manguera mediante un distribuidor; la mezcla se transporta mediante aire a presión hasta una boquilla o pistola especial, equipada con un distribuidor múltiple perforado a través del cual, se pulveriza agua a presión que se mezcla con el conjunto conglomerante/áridos. Finalmente la mezcla ya húmeda se proyecta sobre el soporte a gunitar. Preferentemente, el conglomerante es un cemento.

15 - El sistema de mezcla seca es un procedimiento mediante el cual todos los componentes de la composición se mezclan previamente, excepto el agua, que se añade en la boquilla antes de la proyección de la mezcla, transportándose la mezcla en seco a través de mangueras de forma neumática hasta la boquilla. Esquemáticamente, el proceso se resume de la siguiente forma: El conglomerante y los áridos se mezclan hasta conseguir una perfecta homogeneidad; se introduce la mezcla en un alimentador, entrando en la manguera mediante un distribuidor; la mezcla se transporta mediante aire a presión hasta una boquilla o pistola especial, equipada con un distribuidor múltiple perforado a través del cual, se pulveriza agua a presión que se mezcla con el conjunto conglomerante/áridos. Finalmente la mezcla ya húmeda se proyecta sobre el soporte a gunitar. Preferentemente, el conglomerante es un cemento.

20 - El sistema de mezcla semi-húmeda es idéntico en sus primeras fases al de la mezcla seca, únicamente difiere de él en que permite humedades de áridos de hasta el 10 % y en que la adición de agua se efectúa a una distancia de aproximadamente 5 m de la boquilla, por lo que se mejoran las propiedades de la mezcla al llegar a ésta, de la que saldrá el mortero u hormigón proyectado.

25 - El sistema de vía húmeda requiere la incorporación del carboximetilquitosano y opcionalmente otros aditivos junto al agua, en boquilla y se puede dividir en 2 procesos distintos: flujo diluido (rotor) y flujo denso (bomba), diferenciándose en

el sistema de transporte de la mezcla, aire comprimido en el caso del flujo diluido, y mediante bombeo en el flujo denso.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención pero no pretenden ser limitativos de la misma.

EJEMPLOS

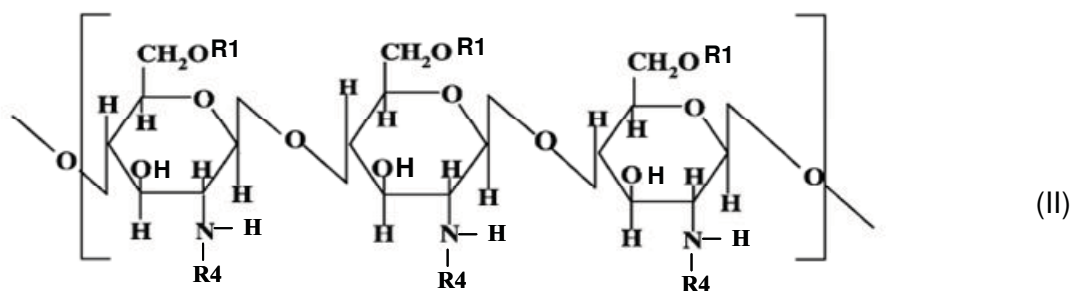
Ejemplo 1: preparación de los morteros de cemento

Se prepararon morteros con cemento ordinario Portland tipo CEM II 32,5 N y árido silíceo normalizado procedente del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (España).

Las amasadas se realizaron en relación cemento:árido 1:3, mezcla típicamente empleada en construcción. Para evitar imprecisiones en las medidas, se trabajó con relación en peso, incorporándose 450 g de cemento y 1350 g de árido. La relación agua/cemento se estudió para tres cantidades distintas, 0,45, 0,50 y 0,55, a fin de comprobar que el efecto de la adición de polímero se mantenía para distintas relaciones de agua. El aditivo se añadió en polvo y en cantidades diferentes (0% - grupo control- 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 y 0,50% peso/peso respecto al cemento), con la finalidad de estudiar el efecto de la dosificación.

Los aditivos ensayados fueron los siguientes:

- Aditivo 1, carboximetilquitosano (CMQ) de Heppe Medical Chitosan GMBH, (referencia: 40002; lote: 302-190809-01). Se trata de un N,O-carboximetilquitosano con un peso molecular aproximado de 51 kDa y de fórmula II:



donde R1 y R4 representan, independientemente entre si, H ó CH₂COOH; y donde se alcanza el 90% de monómeros que tienen al menos un átomo de H sustituido por CH₂COOH.

- 5 - Aditivo 2, quitosano no modificado de alto peso molecular (HMWQ) (Sigma Aldrich, 419419-50G; peso molecular 310-375 kDa y 76% de grado de desacetilación).
- 10 - Aditivo 3, hidroxipropilquitosano (HPQ) (sintetizado de acuerdo al procedimiento recogido en Mourya e Inamdar, *Reactive & Functional Polymers* 2008;68:1013–1051, donde se tratan 7,5 g de quitosano sin modificar con 75 mL de disolución de NaOH -50% peso/peso- agitando a T^a ambiente durante 2 horas. Se introduce en congelador a -18°C 48 horas. Se descongela y se añade a 100 mL de 2-propanol agitando 1 hora a 40°C. Se añaden 75 mL de epóxido de propileno, y se pone a reflujo 2 horas a 60°C con agitación continua. El pH se ajusta a 7 con HCl 1:1 volumen:volumen, filtrando y lavando
15 el producto con acetona y alcohol, liofilizando finalmente).
- Aditivo 4, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) (Combicell HK 15M, de Hercules Ashland Aqualon).

20 Todos los componentes en estado seco (cemento, árido y aditivo) fueron mezclados y homogeneizados en una mezcladora en V de aditivos (Lleal), durante 10 minutos. Posteriormente, se llevó esa mezcla a una amasadora Proeti ETI 26.0072. La mezcla seca se sometió a agitación durante 90 segundos. Se añadió la cantidad preestablecida de agua y se mezcló durante otros 90 segundos a baja velocidad, de acuerdo a la normativa de preparación de morteros (European Standard EN 1015-2,
25 section 6.2.2, *Methods of test for mortar for masonry. Part II: bulk sampling of mortars and preparation of test mortar*). Se dejó reposar 10 minutos la mezcla previamente a realizar el correspondiente test para permitir al aditivo realizar su acción.

30 **Ejemplo 2: Efecto floculante que la incorporación del carboximetilquitosano tiene sobre morteros de cemento en estado fresco**

1. Test de la mesa de sacudidas.

Una vez preparados los correspondientes morteros de cementos como se describe en el ejemplo 1, se realizó por duplicado el test de la mesa de sacudidas de acuerdo a la norma UNE-EN 1015-3: 2000. Este ensayo estandarizado proporciona un valor de escurrimiento de la mezcla del mortero en estado fresco, que sirve para valorar la consistencia de la masa y su trabajabilidad, dando idea del efecto plastificante o floculante de posibles aditivos añadidos. Los resultados del valor del cono de escurrimiento medidos en mm en la mesa de sacudidas para morteros en estado fresco se recogen en la Tabla 1.

10 **Tabla 1. Valores del cono de escurrimiento (mm) en la mesa de sacudidas para morteros en estado fresco preparados con una relación 0,5 agua/cemento.**

	% aditivo/cemento						
	0%	0,05%	0,10%	0,20%	0,30%	0,40%	0,50%
Aditivo 1:	199,5	165,1	147,4	117,8	100,5	98,9	100
CMQ							
Aditivo 2:	199,5	208,3	196,8	197,6	181,6	182,6	165,1
HMWQ							
Aditivo 3:	199,5	207,1	207,4	205,3	192,3	182	201,2
HPQ							
Aditivo 4:	199,5	193,6	189,3	168,3	157,2	155,5	148,3
HPMC							

15 Se compararon los valores obtenidos para el derivado carboximetilquitosano, aditivo 1 (CMQ), objeto de la presente invención con los obtenidos para un quitosano no modificado de alto peso molecular, aditivo 2 (HMWQ), para un quitosano modificado por eterificación e introducción de grupos hidroxipropilo, aditivo 3 (HPQ), y para un éter de celulosa comercial, aditivo comúnmente usado en cementos como modificador de la reología, una hidroxipropilmetilcelulosa, aditivo 4 (HPMC). Frente a este agente
 20 espesante comercial, modificador de la reología de los morteros, el aditivo CMQ, objeto de esta invención, muestra una capacidad floculante mucho mayor, con una reducción del escurrimiento a la mitad a partir de dosis tan bajas como 0,3% (prácticamente un 50% de reducción del escurrimiento con CMQ frente a un 21,2% con el aditivo 4). Los otros aditivos (quitosano sin modificar e hidroxipropilquitosano)

muestran un efecto mucho menor como agentes espesantes que los antes mencionados. Debe señalarse que se consigue un 26% de reducción del escurrimiento con el CMQ a dosis tan bajas como 0,10%.

5 **2. Determinación del tamaño de partícula**

Este fuerte efecto floculante del derivado CMQ también se ha apreciado en las medidas de distribución de tamaño de partícula realizadas a suspensiones de cemento con agua y aditivo incorporado en dosis crecientes, mediante un equipo de difracción láser Malvern Mastersizer. Las suspensiones se prepararon con 20 g del cemento
10 empleado y 100 g de disolución acuosa con cantidades crecientes de aditivo (desde 0% grupo control, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 y 1% respecto al peso de cemento). Los resultados se recogen en las Figuras 1 a 4.

Puede advertirse que la incorporación de CMQ, con efecto dosis-creciente, genera
15 aglomerados de mayor tamaño de partícula, con diámetros de 300 a 450 micras (Fig. 1), que dan como resultado el efecto floculante descrito antes en las medidas de la mesa de sacudidas. Los aditivos 2, 3 y 4, sin embargo, no originan ese efecto (Figs. 2, 3 y 4). A modo comparativo, se ofrece una gráfica similar obtenida para un superplastificante comercial, (MELFLUX 2651F, de BASF Construction Polymers),
20 copolímero de metilpolietilenglicol-metacrilato y ácido metacrílico y sales sódicas, empleado en cementos (Fig. 5). Puede observarse el efecto opuesto al del CMQ: ausencia total de grandes aglomerados de partículas e incremento, dosis dependiente, de partículas en torno a 0,3-0,4 micras y reducción del volumen de partículas entre 20 y 30 micras.

25

Tanto los resultados de la mesa de sacudidas como los de distribución de tamaño de partícula confirman el fortísimo poder floculante que sobre mezclas de cemento tiene la adición del CMQ, muy superior al de otros aditivos modificadores de la reología. Sin querer restringirse a esta teoría los inventores entienden que la
30 introducción de muchos grupos carboximetilo, ionizables al pH fuertemente alcalino de los sistemas de cemento, genera muchos grupos carboxilato que pueden funcionar como grupos de anclaje sobre las partículas de cemento, uniendo unas con otras, dando lugar a una estructura entrelazada, con aglomerados de partículas de grandes diámetros, evidencia de la acción floculante de este aditivo.

Grupos con menor número de sustituyentes ionizables o no solubles (aditivos 2, 3 y 4) no son capaces de conseguir este efecto. También resulta importante el grado de sustitución del derivado CMQ: el ensayado, con grado 0,9, ofrece un número importante de grupos de enlace para unir y trabar las partículas de cemento, mientras que en la bibliografía se destacan menores sustituciones en grupos carboxilato para plastificantes basados en éteres de policarboxilato [Plank and Hirsch, *Cement and Concrete Research* 2007;37:537–542; Zingg y cols. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008;323:301–312; Plank and Sachsenhauser *Cement and Concrete Research* 2009;39:1-5]. Especialmente importante, a modo de diferencia con el carboximetilquitosano, resulta el comportamiento del aditivo comercial 4, la hidroxipropilmetilcelulosa, también usado como agente modificador de la reología (VEA, viscosity-enhancing admixture) que sólo en la dosis más alta es capaz de generar aglomerados de gran diámetro, como se advierte en la Figura 4, y en relativo bajo porcentaje.

15

3. Determinación del potencial zeta de superficie.

Las medidas de potencial zeta de superficie de las partículas de cemento, en disolución acuosa con presencia en dosis crecientes del polímero (desde 0% grupo control, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 y 1% respecto al peso de cemento) confirman la interacción con las partículas de cemento. La Tabla 2 muestra los datos para dosis crecientes de aditivo, observándose valores del potencial zeta más negativos (fruto de la adsorción de partículas del CMQ, ahora polielectrolito cargado negativamente, sobre las partículas de cemento). Este mecanismo de adsorción se ha descrito para superplastificantes (cuyos datos experimentales también se muestran), generando valores menos negativos, fruto de la menor sustitución por grupos ionizables (el superplastificante empleado es un PCE derivado, éter de policarboxilato, que, como se ha indicado en las diversas referencias bibliográficas, tienen menor densidad de carga procedente de grupos carboxilato). El mayor número de grupos funcionales del CMQ (y, por tanto, su mayor densidad de carga) y la ausencia de cadenas laterales hidrofóbicas justifican los valores de potencial zeta más negativos y pueden explicar su mayor grado de interacción con partículas de cemento.

30

Tabla 2. Valores de potencial de superficie de partículas de cemento en disoluciones de 0% de polímero (control) y crecientes 1 a 10 para el aditivo 1, CMQ, y un superplastificante comercial (éter de policarboxilato).

	CONTROL: 0% polímero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aditivo 1: CMQ	0,07	-17,7	-15,98	-21,905	-16,97	-19,9	-28,89	-32,005	-35,435	-34,535	-36.43
Superplastificante	0,07	-8,35	-6,99	-9,45	-6,49	-7,45	-11,45	-12,50	-13,72	-12,77	-13.22

5

Ejemplo 3: Efecto acelerador del fraguado que la adición de CMQ tiene sobre mezclas de cemento.

1. Determinación del tiempo de trabajabilidad.

- 10 Se prepararon los morteros de cementos como se describe en el ejemplo 1 y se determinó el tiempo de trabajabilidad, que es el parámetro relacionado con el fraguado que puede determinarse en morteros en estado fresco. Dicho tiempo de trabajabilidad se determinó de acuerdo a la normativa EN 1015-9 *Methods of test for mortar for masonry - Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar.*
- 15 Los valores ofrecen cifras en minutos relativas al periodo a partir del cuál la rigidez de la masa es tal que imposibilita la rectificación de la masa. Se considera que ha finalizado el fraguado de la misma. La Tabla 3 ofrece los datos obtenidos experimentalmente.
- 20 **Tabla 3. Valores en minutos del tiempo de trabajabilidad para distintos morteros preparados con relación 0,5 agua/cemento.**

	% aditivo/cemento						
	0%	0,05%	0,10%	0,20%	0,30%	0,40%	0,50%
Aditivo 1:	322	307	247	112	37	22	7
CMQ							
Aditivo 2:	322	340	362	314	362	326	324
HMWQ							
Aditivo 3:	322	322	292	277	277	277	262

HPQ

Aditivo 4: 322 495 379 426 518 465 483

HPMC

5 Puede advertirse la notable reducción en el tiempo de trabajabilidad que se consigue con la incorporación al mortero del carboximetilquitosano (aditivo 1), con una reducción del 98% en el tiempo de trabajabilidad al incorporar un 0,50% de aditivo a la masa respecto al grupo control sin aditivo. Comparando el efecto de este carboximetilquitosano con el de otro derivado como el hidroxipropilquitosano (aditivo 3), la diferencia es sustancial, pues aunque este último también acelera el fraguado, lo hace en mucha menor medida.

10 En comparación con los otros dos aditivos (2 y 4), el quitosano sin modificar (aditivo 2), debido a su escasa solubilidad, modifica muy débilmente el tiempo de fraguado. La HPMC (aditivo 4), actúa conforme se ha documentado, y resulta ser un retardador del fraguado (amplia el tiempo de trabajabilidad).

15 Este efecto del carboximetilquitosano, reductor del tiempo de trabajabilidad, puede relacionarse con la acción floculante o espesante relatada en el anterior ejemplo, que incrementa la rigidez de la mezcla en períodos cortos de tiempo (donde se mide, precisamente, la trabajabilidad de la mezcla en estado fresco).

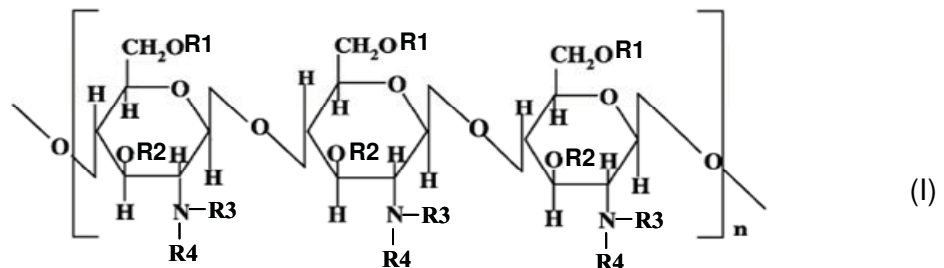
REIVINDICACIONES

1. Uso de un carboximetilquitosano como aditivo floculante y acelerador del fraguado en composiciones conglomerantes para construcción.

5

2. Uso según la reivindicación 1 donde el carboximetilquitosano tiene la fórmula general (I):

10



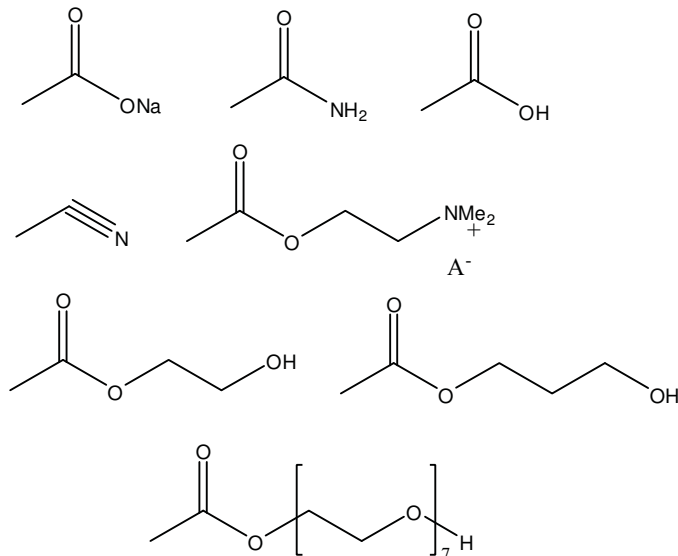
15

donde **R1 y R2** representan, independientemente entre si, H ó CH₂COOX;
R3 y R4, representan, independientemente entre si, H, CH₂COOX, CH₂CH₂Y,
 CH₂CH₂COOZ, COCH₃, ó CH(CH₃)CH₂CH₂COOX;

donde **X** representa un H, Na, Li o K,

20

Y se selecciona entre los siguientes grupos:



y **Z** se selecciona entre H, CH₂CH₃, Na y K;

n representa un número entre 35 y 6000; y con la condición de que al menos uno de entre R1, R2, R3 y R4 represente un grupo CH₂COOX.

3. Uso según la reivindicación 2 donde el carboximetilquitosano está seleccionado entre:

- i) N,O-carboximetilquitosano,
- ii) N-carboximetilquitosano,
- iii) O-carboximetilquitosano, y
- iv) N,N-carboximetilquitosano

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el carboximetilquitosano tienen un grado de sustitución por grupos carboximeto y otros grupos comprendido entre 0,5 y 1,9.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el carboximetilquitosano tienen un peso molecular comprendido entre 10 y 900 kDa.

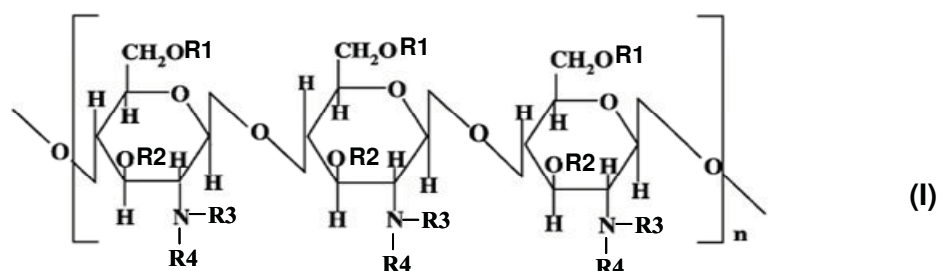
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde el grado de desacetilación del carboximetilquitosano respecto a la quitina está comprendido entre el 70 y el 100%.

7. Composición que comprende al menos un carboximetilquitosano y al menos un conglomerante para construcción.

8. Composición según la reivindicación 7 donde el conglomerante se selecciona del grupo formado por un cemento, una cal, un yeso y sus mezclas.

9. Composición según la reivindicación 8 donde el conglomerante es un cemento.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 donde el carboximetilquitosano tiene la fórmula general (I):

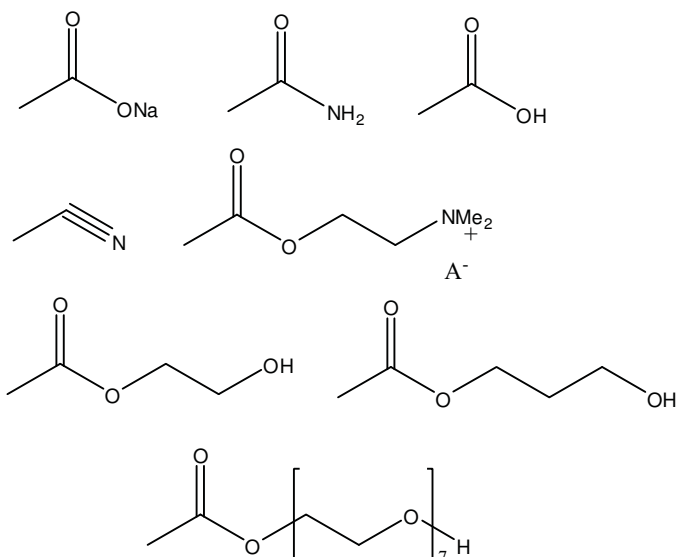


donde **R1 y R2** representan independientemente entre si H ó CH_2COOX ;
R3 y R4, representan independientemente entre si H, CH_2COOX , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOZ}$, COCH_3 , ó $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOX}$;

donde **X** representa un H, Na, Li o K,

5

Y se selecciona entre los siguientes grupos:



y **Z** se selecciona entre H, CH_2CH_3 , Na y K;

n representa un número entre 35 Y 6000; y con la condición de que al menos uno de entre R1, R2, R3 y R4 represente un grupo CH_2COOX .

10

11. Composición según la reivindicación 10 donde el carboximetilquitosano está seleccionado entre:

15

- i) N,O-carboximetilquitosano,
- ii) N-carboximetilquitosano,
- iii) O-carboximetilquitosano, y
- v) N,N-carboximetilquitosano

20

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 donde el carboximetilquitosano tienen un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,9.

13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 donde el carboximetilquitosano tiene un peso molecular comprendido entre 10 y 900 kDa.
- 5 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13 donde el grado de desacetilación del carboximetilquitosano respecto a la quitina está comprendido entre el 70 y el 100%.
- 10 15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14 que comprende además agua y opcionalmente un árido.
16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 que comprende además otros aditivos y/o adiciones.
- 15 17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16 donde la proporción en peso del carboximetilquitosano respecto al conglomerante está comprendida entre 0,05 y 1%.
- 20 18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 donde la relación en peso agua/conglomerante está comprendida entre 0,30 y 0,70.
19. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18 en la preparación de mortero u hormigón.
- 25 20. Método para preparar una composición según las reivindicaciones 7 a 18 que comprende añadir al conglomerante un carboximetilquitosano.

30

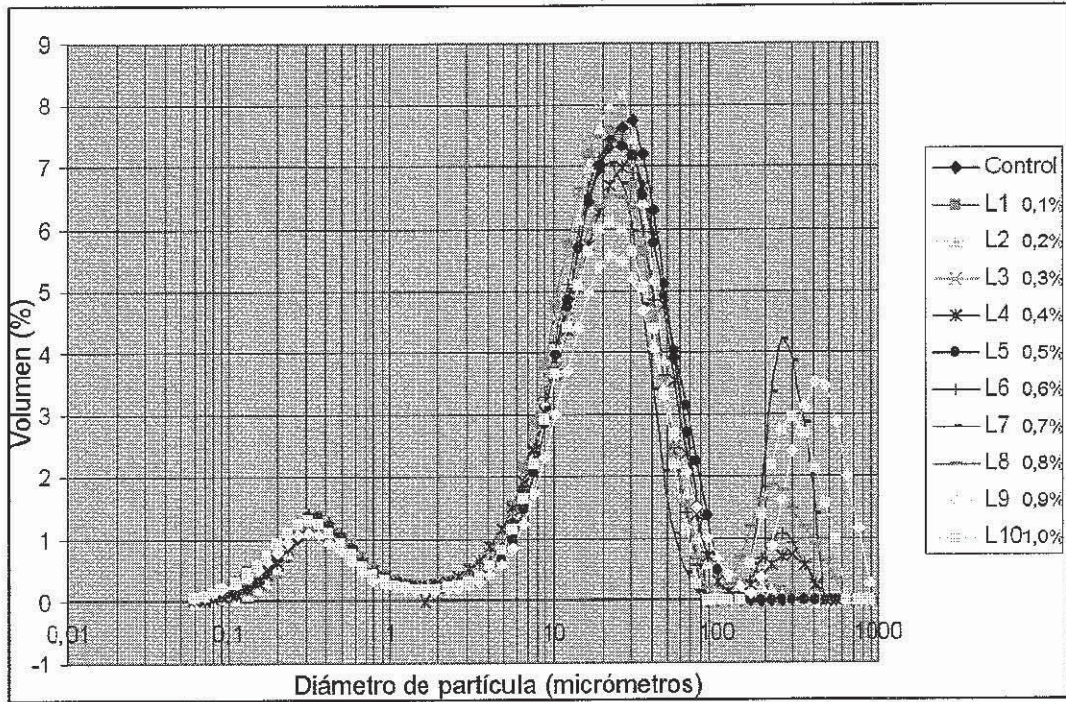


FIG. 1

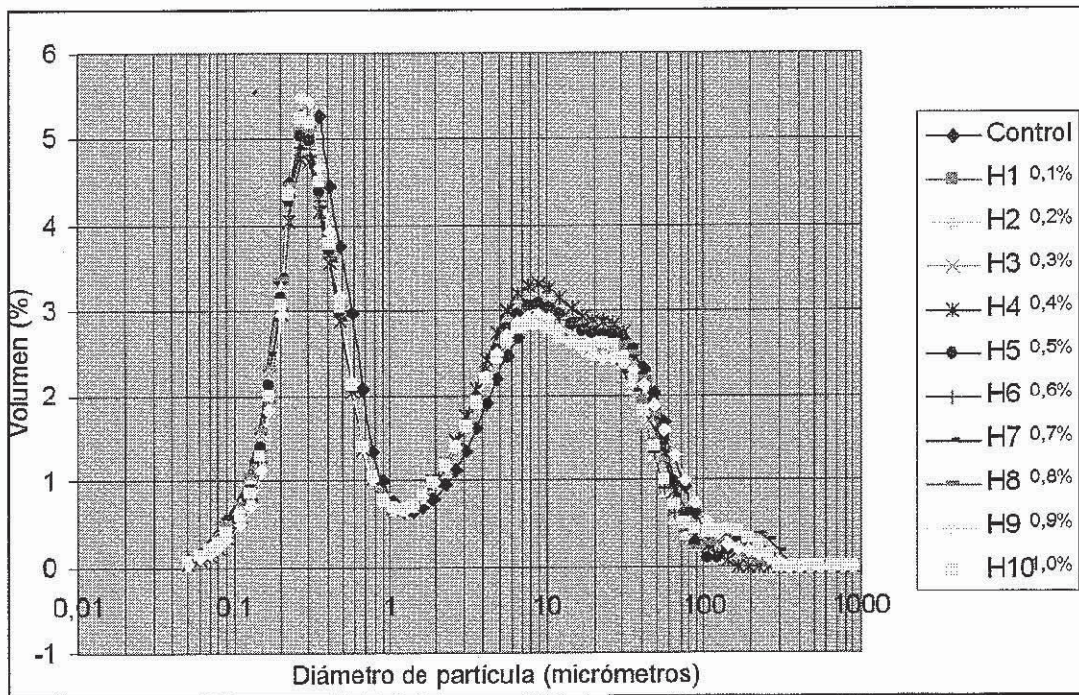


FIG. 2

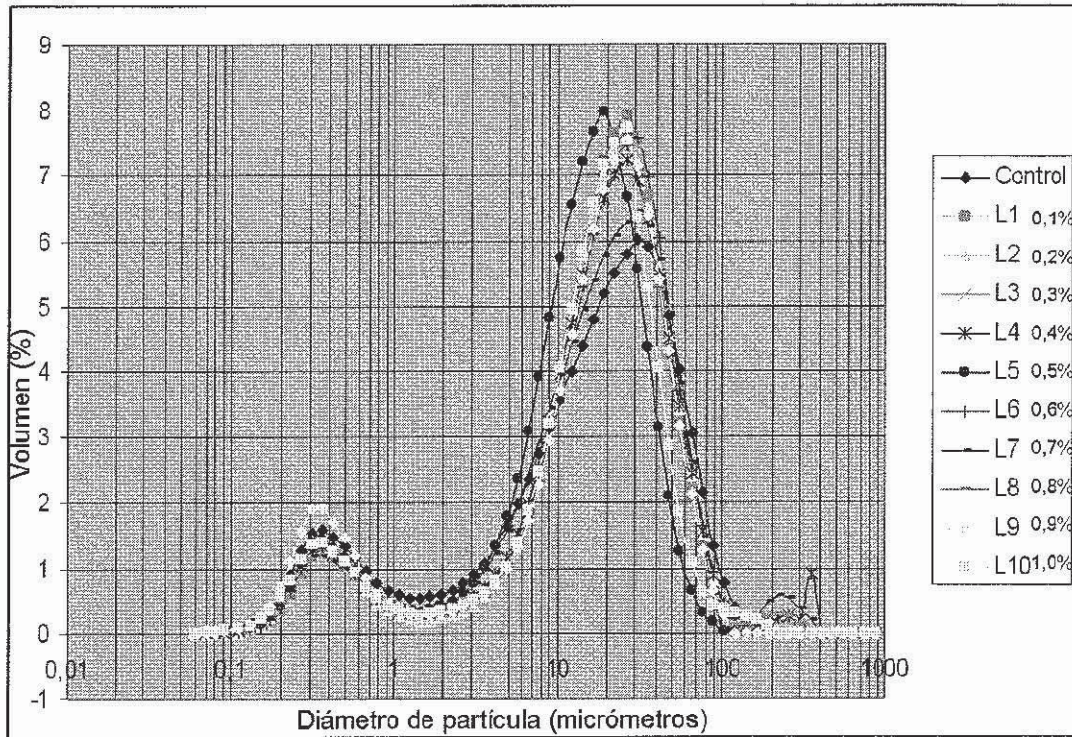


FIG. 3

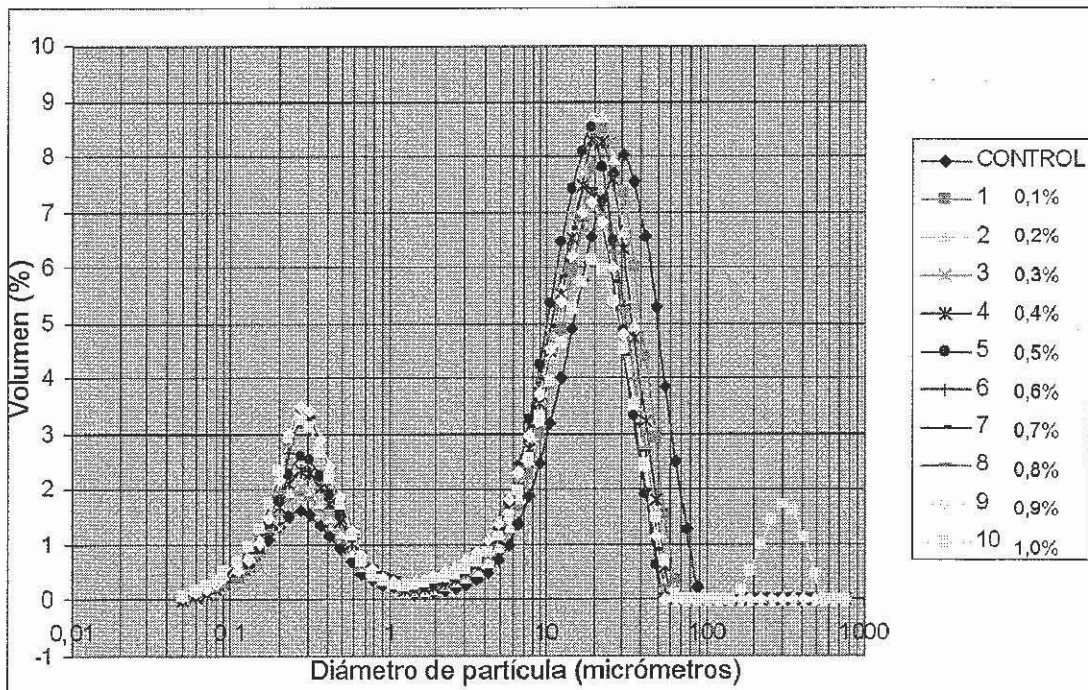


FIG. 4

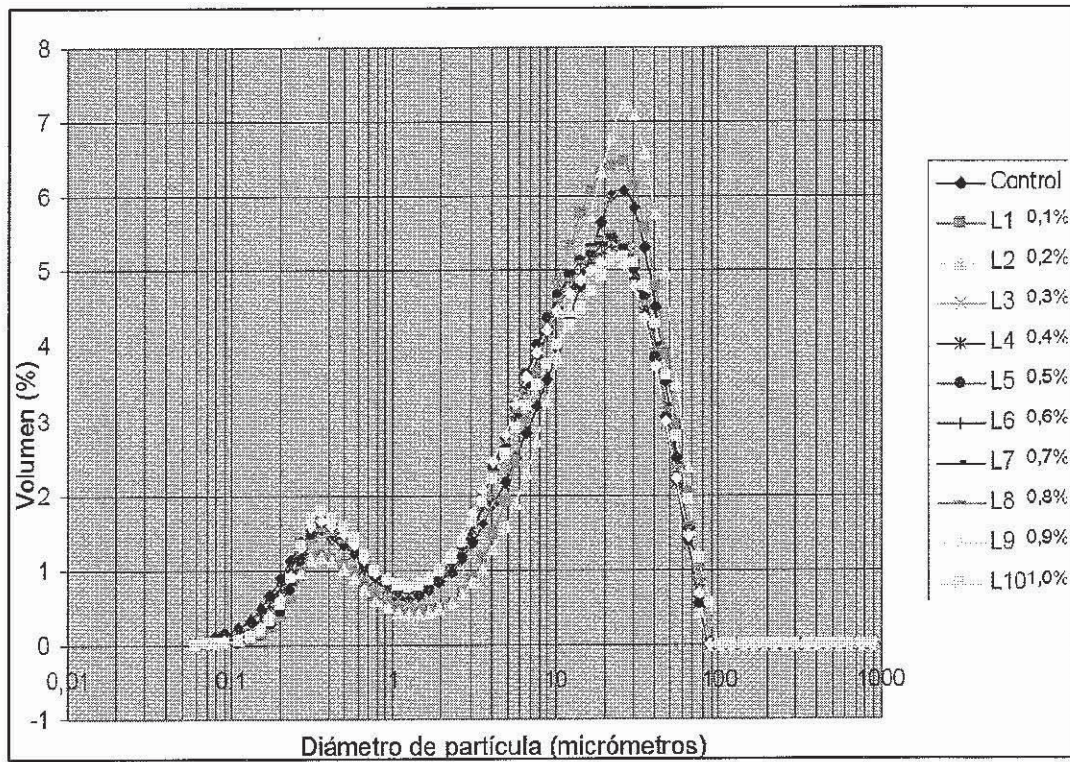


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031445

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.09.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	D. KIM et al., "Inorganic-organic cementitious material modified with minute amount of biopolymers in a crosslinked structure", Concrete Materials: Properties, Performance and Applications, 2009, páginas 535-548.	1-20
A	BR 0600628 A (PETROBAS) 30.10.2001, todo el documento	1-20
A	RU 2297402 C2 (VNIIZHELEZOBETON TECHN. INST. STOCK.) 20.04.2007, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 06.02.2012]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW200729, N° de acceso: 2007-299686.	1-20
A	US 20060112862 A1 (P. D. NGUYEN) 01.06.2006, todo el documento.	1-20
A	K. FRIEDERMANN et al., "Carboxylates and sulfates of polysaccharides for controlled internal water release during cement hydration", Cement & Concrete Composites, 2009, vol. 31, páginas 244-249.	1-20
A	N. T. AN et al., "Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application", Carbohydrate Polymers, 2009, vol. 75, páginas 489-497.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.02.2012

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B16/04 (2006.01)

C04B24/38 (2006.01)

C04B26/28 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	D. KIM et al., Concrete Materials: Properties, Performance and Applications, 2009, páginas 535-548.	
D02	BR 0600628 A	30.10.2001
D03	RU 2297402 C2	20.04.2007
D04	US 20060112862 A1	01.06.2006
D05	K. FRIEDERMANN et al., Cement & Concrete Composites, 2009, vol. 31, pgs. 244-249.	
D06	N. T. AN et al., Carbohydrate Polym., 2009, vol. 75, pgs. 489-497.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es el uso de carboximetilquitosano como aditivo floculante y acelerador del fraguado en composiciones conglomerantes para la construcción. La invención también se refiere a la composición que comprende carboximetilquitosano y un conglomerante, así como a la preparación y utilización de la misma para la preparación de mortero u hormigón.

El documento D01 divulga la utilización de biopolímeros como quitosano o goma xantano en pequeñas cantidades en composiciones de cemento para incrementar su resistencia a la compresión.

El documento D02 divulga una composición de cemento que comprende 1-5% de quitosano en una matriz de cemento Portland y que se emplea en la construcción de pozos petrolíferos.

El documento D03 divulga la preparación de una mezcla modificada de poliestireno-hormigón utilizada para la construcción que comprende un agregado espumado de poliestireno un aglutinante mineral y una mezcla constituida por agentes espumantes, oligómeros de refuerzo, aditivos plastificantes y aceleradores de curado, seleccionados de una lista de compuestos. Entre los aceleradores de curado mencionados en el resumen que proporciona la base de datos se incluye la posibilidad de utilizar carboximetilquitosano.

El documento D04 divulga composiciones de cemento para utilizar en construcciones subterráneas. En dichas composiciones se incluye cemento hidráulico y un polímero degradable seleccionado entre polisacáridos como dextrano o celulosa, quitina, quitosano, proteínas, poliésteres alifáticos, policarbonatos, polilactatos, poliglicoles, etc.

El documento D05 divulga el uso de carboxilatos y sulfatos de polisacáridos como alginatos, goma gelano, carrenano y carboximetil celulosa en matrices de cemento Portland.

El documento D06 divulga la preparación, características y aplicaciones del N-carboximetilquitosano y derivados. En particular se menciona su empleo en la adsorción de iones cobre en soluciones acuosas, no se menciona nada de su uso en composiciones de cemento.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan de manera expresa la utilización de carboximetilquitosano o sus derivados en composiciones conglomerantes para construcción, ni se han encontrado composiciones de carboximetilquitosano con un conglomerante como cemento, cal, yeso o sus mezclas. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de este derivado de quitosano como aditivo floculante y acelerador de fraguado en la preparación de conglomerantes para construcción.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-20 de la solicitud se considera que es nueva e implica actividad inventiva y aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1.LP/1986).