

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 096**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/00** (2006.01)

**C04B 24/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2006 E 06724624 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **27.02.2008 EP 1891126**

54 Título: **Aditivo para hormigón y mortero**

30 Prioridad:

**15.06.2005 EP 05012867**

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

**17.01.2013**

73 Titular/es:

**KAO CHEMICALS GMBH (100.0%)  
KUPFERSTRASSE 1  
46446 EMMERICH, DE**

72 Inventor/es:

**IZUMI, TATSUO;  
ZANDERS, CARSTEN;  
JANSEN-BOCKTING, MARION y  
DIKTY, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 394 096 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**

Aditivo para hormigón y mortero

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un aditivo para hormigón y/o mortero. Más específicamente, se refiere a un aditivo para hormigón y/o mortero que permite una fluencia óptima y, al mismo tiempo, puede mantener una consistencia, fluidez y trabajabilidad específicas del hormigón independientemente del tipo de cemento.

10

**Técnica anterior**

Cemento

15 El cemento Portland, el componente fundamental en hormigón y/ mortero es cemento de silicato de calcio preparado con una combinación de calcio, silicio, aluminio y hierro.

Se fabrican diferentes tipos de cemento Portland para cumplir con diversos requisitos físicos y químicos. La norma C-150 de la American Society for Testing and Materials (ASTM) proporciona ocho tipos de cemento Portland y usa designaciones con números romanos de la siguiente forma:

20

- Tipo I, normal

25

- Tipo IA, normal, con inclusión de aire

- Tipo II, moderada resistencia a los sulfatos

-Tipo IIA, moderada resistencia a los sulfatos, con inclusión de aire

30

- Tipo III, alta resistencia inicial

- Tipo IIIA, alta resistencia inicial, con inclusión de aire

35

- Tipo IV, bajo calor de hidratación

- Tipo V, alta resistencia a los sulfatos

También según la norma europea EN 197-1, existen 5 tipos principales de cemento:

40

- CEM I, cemento Portland: que comprende cemento Portland y hasta el 5% de constituyentes adicionales minoritarios

45

- CEM II, cemento Portland-material compuesto: que comprende cemento Portland y hasta el 35% de otros constituyentes individuales

- CEM III, cemento de alto horno: que comprende cemento Portland y porcentajes superiores de escoria de alto horno

50

- CEM IV, cemento puzolánico: que comprende cemento Portland y porcentajes superiores de puzolana

- CEM V, cemento compuesto: que comprende cemento Portland y porcentajes superiores de escoria de alto horno y puzolana o cenizas volantes

55

Dichos tipos de cemento principales pueden dividirse en subtipos dependiendo del segundo constituyente del cemento, que puede ser escoria de alto horno, humo de sílice, puzolana natural, puzolana calcinada natural, cenizas volantes silíceas (por ejemplo cenizas volantes pulverizadas), cenizas volantes calcáreas (por ejemplo cenizas volantes con alto contenido en cal), piedra caliza, esquisto quemado o mezclas de los mismos.

60

Además de los diferentes tipos de cemento Portland, se fabrican varios cementos hidráulicos para fines especiales. Entre éstos está el cemento Portland blanco. El cemento Portland blanco es idéntico al cemento Portland gris, excepto en su color. Durante el proceso de fabricación, los fabricantes seleccionan materiales de partida que sólo contienen cantidades insignificantes de óxidos de hierro y magnesio, las sustancias que dan al cemento gris su color. El cemento blanco se usa siempre que las consideraciones arquitectónicas especifican hormigón o mortero blanco o de color.

65

Los cementos hidráulicos combinados se producen combinando estrechamente dos o más tipos de material de

## ES 2 394 096 T3

cementaciones. Los principales materiales de combinación son cemento Portland y puzolanas, como escoria de alto horno granulada molida (subproducto de la producción de acero en altos hornos de acero), cenizas volantes (subproducto de la combustión del carbón), humo de sílice, piedra caliza y puzolanas naturales.

5 Las puzolanas son tobas estrictamente volcánicas del tipo encontrado cerca de Pozzuoli en el sur de Italia, que conjuntamente con la cal, eran usadas por los antiguos romanos en los morteros empleados en muchos de sus edificios. En el diseño de mezcla de hormigón, el término puzolana se usa para describir un material en polvo, que cuando se añade al cemento en una mezcla de hormigón reacciona con la cal liberada por la hidratación del cemento para crear compuestos, lo que mejora la resistencia u otras propiedades del hormigón.

10 Los cementos hidráulicos combinados se adaptan a los requisitos de las normas ASTM C-1157, ASTM C-595 o EN 197-1 (CEM II, CEM III, CEM IV y CEM V).

15 Los cementos hidráulicos combinados se usan comúnmente de la misma manera que los cementos Portland. Sin embargo, debido a la protección medioambiental (requisitos de eliminación de dióxido de carbono según el Protocolo de Kyoto), el uso de cemento (hidráulico) combinado por la industria de la construcción se está volviendo cada vez más importante.

20 Debido al hecho de que el cemento se produce en un horno de cemento que quema piedra caliza, arcilla y una variedad de otros minerales a aproximadamente 1400°C, se producen aproximadamente de 1 a 3 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de cemento. La fabricación de cemento constituye aproximadamente el 5-15% de la producción mundial total de dióxido de carbono.

25 Los beneficios del cemento (hidráulico) combinado son significativos. Por ejemplo, cuando se mezclan puzolanas con cemento, la cantidad de la mezcla casi sustituye directamente a la cantidad de dióxido de carbono producido en el proceso de clinker de cemento. Por ejemplo, una combinación o mezcla de cenizas volantes al 50% sustituye a 0,5 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de cemento usada.

30 Finalmente, los cementos expansivos son cementos hidráulicos que se expanden ligeramente durante el periodo de endurecimiento inicial tras el fraguado.

### Mortero

35 El mortero es un producto de albañilería compuesto por cemento y arena, generalmente con un tamaño de grano inferior a 4 mm (a veces inferior a 8 mm, por ejemplo mortero para efectos decorativos especiales o mortero maestro para suelo). Cuando se mezcla agua con mortero, se activa su elemento de unión, el cemento. Debe distinguirse el mortero del "hormigón", que actúa de una manera similar pero que contiene áridos gruesos que se unen entre sí mediante el cemento. El hormigón puede permanecer independiente, mientras que el mortero se usa para mantener juntos ladrillos o piedras.

40

### Hormigón

45 En su forma más sencilla, el hormigón es una mezcla de pasta y áridos. La pasta, compuesta por cemento y agua, recubre la superficie de áridos finos y gruesos. A través de una reacción química denominada hidratación, la pasta se endurece y adquiere resistencia para formar la masa de tipo roca conocida como hormigón.

Dentro de este proceso reside la clave de una característica notable del hormigón: es plástico y maleable cuando acaba de mezclarse, fuerte y duradero cuando se endurece.

50 La clave para lograr un hormigón fuerte y duradero reside en la proporción y mezclado cuidadosos de los componentes. Una mezcla de hormigón que no tiene suficiente pasta para llenar todos los vacíos entre los áridos será difícil de colocar y producirá superficies alveolares, ásperas y hormigón poroso. Una mezcla con un exceso de pasta de cemento será fácil de colocar y producirá una superficie lisa; sin embargo, es probable que el hormigón resultante tenga mayor contracción de secado y sea poco económico.

55 Una mezcla de hormigón diseñada de manera apropiada poseerá la trabajabilidad deseada para el hormigón fresco y la durabilidad y resistencia requeridas para el hormigón endurecido. Normalmente, una mezcla tiene aproximadamente del 10 al 15% en peso de cemento, del 60 al 75% en peso de áridos y del 15 al 20% en peso de agua. El aire incluido en muchas mezclas de hormigón también puede constituir otro 5 al 8% en peso.

60

### Aditivos

65 Los aditivos son los componentes en el hormigón distintos del cemento, agua y áridos que se añaden a la mezcla inmediatamente antes o durante el mezclado. Los aditivos interactúan en su mayor parte químicamente con los constituyentes del hormigón y afectan a las propiedades y características del hormigón fresco y endurecido y a su durabilidad.

5 Los aditivos, que interactúan en su mayor parte químicamente con los constituyentes del hormigón, se usan principalmente para reducir el coste de la construcción de hormigón; para modificar las propiedades del hormigón endurecido; para garantizar la calidad del hormigón durante el mezclado, transporte, colocación y curado; y para superar ciertas emergencias durante las operaciones con hormigón.

10 La eficacia de un aditivo depende de varios factores incluyendo: el tipo y la cantidad de cemento, contenido en agua, tiempo de mezclado, asentamiento y temperaturas del hormigón y el aire. La mayoría de los aditivos de tipo compuesto químico orgánico se ven afectados por el tipo y la marca de cemento, la razón de agua-cemento, la clasificación de los áridos y la temperatura.

15 Los aditivos se clasifican según su función. Hay cinco clases distintas de aditivos químicos: con inclusión de aire, reductores de agua, retardantes, acelerantes y plastificantes (superplastificantes). El resto de variedades de aditivos pertenecen a la categoría de especialidad cuyas funciones incluyen inhibición de la corrosión, reducción de la contracción de secado, reducción de la reactividad con álcalis-sílice, mejora de la trabajabilidad, unión, impermeabilización y coloración.

20 Los aditivos reductores de agua habitualmente reducen el contenido en agua requerido para una mezcla de hormigón en aproximadamente del 5 al 10%. Por consiguiente, el hormigón que contiene un aditivo reductor de agua necesita menos agua para alcanzar un asentamiento requerido que el hormigón sin tratar. El hormigón tratado puede tener una razón de agua-cemento inferior. Esto indica habitualmente que puede producirse un hormigón de resistencia superior sin aumentar la cantidad de cemento.

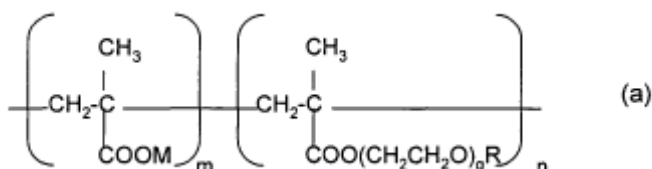
25 Los aditivos retardadores, que ralentizan la velocidad de fraguado del hormigón, se usan para contrarrestar el efecto acelerante del clima caluroso sobre el fraguado del hormigón. Las altas temperaturas a menudo producen una velocidad aumentada de endurecimiento, lo que hace que dificulta la colocación y el acabado. Los retardadores mantienen el hormigón trabajable durante la colocación y retrasan el fraguado inicial del hormigón. La mayoría de los retardadores también funcionan como reductores de agua y pueden incluir algo de aire en el hormigón.

30 Los aditivos acelerantes aumentan la velocidad de desarrollo de resistencia inicial; reducen el tiempo requerido para el curado y la protección apropiados y aceleran el comienzo de las operaciones de acabado. Los aditivos acelerantes son especialmente útiles para modificar las propiedades del hormigón en clima frío.

35 Los superplastificantes, también conocidos como plastificantes o reductores de agua de alto rango (HRWR), reducen el contenido en agua en del 12 al 30% y pueden añadirse al hormigón con una razón de agua-cemento y un asentamiento de bajo a normal para obtener hormigón fluyente de alto asentamiento. El hormigón fluyente es un hormigón de alta fluidez pero trabajable que puede colocarse con poca o ninguna vibración o compactación. Normalmente, el efecto de los superplastificantes dura sólo de 30 a 60 minutos, dependiendo del tipo y la velocidad de dosificación, y va seguido por una rápida pérdida en la trabajabilidad. Como resultado de la pérdida de asentamiento (retención de fluidez problemática), los superplastificantes se añaden habitualmente al hormigón en el lugar de trabajo.

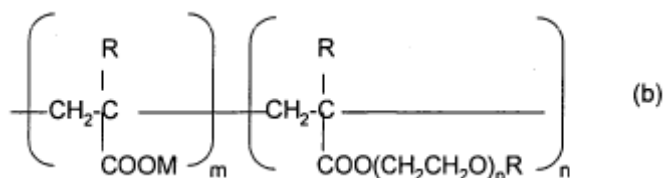
45 Hay una gran variedad de superplastificantes descritos en el estado de la técnica. Ejemplos de los mismos incluyen sales de condensados de ácido naftalenosulfónico/formaldehído (derivados de naftaleno), sales de condensados de ácido melaminosulfónico/formaldehído (derivados de melamina), sales de co-condensados de ácido sulfanílico/fenol-formaldehído (derivados de ácido aminosulfónico), superplastificantes a base de policarboxilato, superplastificantes a base de poliéter, etc.

50 Los superplastificantes a base de policarboxilato (PC) tienen unidades de carboxilo y unidades poliméricas de óxido de etileno como cadenas laterales, que tienen una estructura química según la fórmula (a)



55 en la que q = 10-30

Los superplastificantes a base de poliéter (PE) tienen cadenas principales con grupos carboxilo y cadenas laterales muy largas de unidades poliméricas de óxido de etileno, que tienen una estructura química según la fórmula (b)



en la que  $p \geq 110$ .

- 5 Cada uno de estos aditivos tiene algunos problemas aunque cada uno tiene funciones excelentes.

Otro tipo de superplastificantes se describen en la solicitud de patente internacional WO A-9748656, que da a conocer un aditivo para hormigón, que comprende un copolímero que comprende, como unidades estructurales, unidades derivadas de un monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> por mol de copolímero y unidades derivadas de un monómero (b) de un éster de alquilo, alqueno o hidroxialquilo de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado. Dicho copolímero puede contener adicionalmente unidades derivadas de un monómero (c) como unidades estructurales. El monómero (c) es un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado o una sal del mismo, o un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o un anhídrido o sal del mismo. En el caso en que el copolímero contiene la unidad monomérica (c), las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 0,1 al 50% en moles, del 50 al 90% en moles y del 0,1 al 50% en moles, respectivamente. Preferiblemente, las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 5 al 40% en moles, del 50 al 90% en moles y del 5 al 40% en moles, respectivamente. Incluso más preferiblemente, las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 10 al 30% en moles, del 50 al 70% en moles y del 10 al 30% en moles, respectivamente.

Aunque los aditivos descritos en la solicitud de patente internacional WO A-9748656 son útiles para mantener la fluidez del hormigón durante un periodo de tiempo razonable (aproximadamente dos horas), se ven muy afectados por el tipo de cemento usado y su tiempo de trabajo para las operaciones de colocación y acabado es relativamente largo.

El aditivo para hormigón según la presente invención, no presenta estos inconvenientes de la técnica anterior. En particular, el aditivo para hormigón según la presente invención permite una fluencia óptima, y al mismo tiempo, puede mantener una consistencia, fluidez y trabajabilidad específicas del hormigón. Los aditivos para hormigón según la presente invención muestran un tiempo de trabajo anterior y, al mismo tiempo, mantienen la fluidez del hormigón durante un largo periodo de tiempo y pueden funcionar con diferentes tipos de cemento, incluso con cemento hidráulico combinado, que comprende cemento Portland y porcentajes superiores de otros constituyentes, como los tipos de cemento CEM II, III, IV o V (según la norma EN 197-1). Esto permite controlar los parámetros de calidad del hormigón incluso en diferentes condiciones de trabajo (temperatura, razón de agua-cemento, etc.) independientemente del tipo de cemento.

### Sumario de la invención

Con el fin de resolver los inconvenientes de la técnica anterior, la presente invención proporciona un copolímero que consiste en, como unidades estructurales,

- i) del 0,1 al 50% en moles de unidades derivadas de un monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene por un mol del mismo de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;
- ii) del 0,1 al 49,9% en moles de unidades derivadas de un monómero (b) de un éster de alquilo, alqueno o hidroxialquilo de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado;
- iii) del 0,1 al 90% en moles de unidades derivadas de un monómero (c) seleccionado del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, una sal del mismo, un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, un anhídrido del mismo y una sal del mismo; y
- iv) opcionalmente hasta el 30% en moles de otros monómeros.

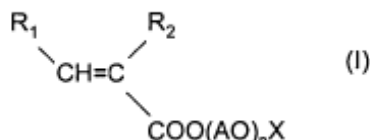
La presente invención también proporciona un método para dispersar una mezcla de cemento, en el que se añade el copolímero de la presente invención, o bien solo o bien en combinación con otros aditivos, a una mezcla de cemento, preferiblemente a una mezcla de cemento hidráulico combinado.

La presente invención también proporciona una composición de hormigón que comprende cemento, áridos, agua y el copolímero de la presente invención.

La presente invención también proporciona una composición de mortero que comprende cemento, arena, agua y el copolímero de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

5 En el copolímero de la presente invención, el monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> incluye ésteres (met)acrílicos de alcoxipolialquilenglicoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; monoalil éteres de polialquilenglicol; y aductos de ácidos dicarboxílicos tales como anhídrido maléico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácido maléico, ácido itacónico y ácido citracónico, acrilamida y acrilalquilamida con grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Los ejemplos preferibles del monómero (a) incluyen los representados por la siguiente fórmula general (I):



15 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno un átomo de hidrógeno o metilo, AO es un grupo oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, n es un número de 25 a 300 y X es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

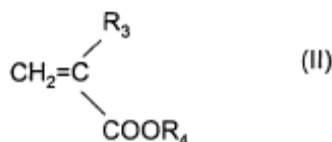
20 El monómero (a) se produce mediante métodos conocidos por el experto en la técnica. Habitualmente, un alcohol representado por la fórmula R-OH, en la que R representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 22 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo que tiene desde 1 hasta 22 átomos de carbono, se alquioxila, preferiblemente con óxido de etileno y/u óxido de propileno, usando catalizadores apropiados a una temperatura en el intervalo de 80-155°C. Dicho alcohol alcoxilado se esterifica con un ácido carboxílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido fumárico y sales de los mismos.

25 Los ejemplos específicos del monómero (a) representado por la fórmula (I) anterior incluyen ésteres acrílicos y metacrílicos de polialquilenglicoles bloqueados con un grupo alquilo en un extremo, tales como metoxipolietilenglicol, metoxipolietileno-polipropilenglicol, etoxipolietilenglicol, etoxipolietileno-polipropilenglicol, propoxipolietilenglicol y propoxipolietileno-polipropilenglicol; y aductos de ácidos acrílico y metacrílico con óxido de etileno y óxido de propileno.

30 El número de adición molar del grupo oxialquileno es de 25 a 300. Cuando se usan tanto óxido de etileno como óxido de propileno, el copolímero puede adoptar cualquier forma de adición aleatoria, adición en bloque y adición alternante. Es preferible desde el punto de vista de no producir ningún retardo del endurecimiento del hormigón que el número de grupos oxialquileno sea de 50 o superior, particularmente de 80 o superior. Cuando el número supera 300, no sólo la capacidad de polimerización del monómero será deficiente sino que también el copolímero resultante

35 tendrá un efecto de dispersión deficiente.

40 Los ejemplos preferibles de éster de alquilo, alqueno o hidroxialquilo de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado que va a usarse como el monómero (b) en la presente invención, que es diferente del monómero (a), incluyen éster de monocarboxilato insaturado representado por, por ejemplo, la siguiente fórmula general (II):

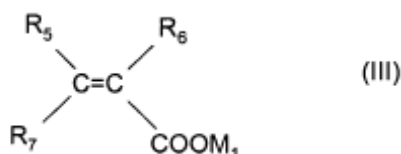


45 en la que R<sub>3</sub> es un átomo de hidrógeno o metilo y R<sub>4</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> o un grupo hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

50 Los ejemplos específicos del monómero (b) incluyen (met)acrilatos de alquilo lineales y ramificados C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; (met)acrilatos del alqueno lineales y ramificados C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; diésteres del alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico; y diésteres de alqueno lineal y ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Es particularmente preferible con respecto a la solubilidad del copolímero en agua que R<sub>4</sub> en la fórmula general anterior (II) sea un grupo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, aunque R<sub>4</sub> no está particularmente limitado en la forma sino que puede ser cualquiera de grupos lineales y ramificados.

55 En el copolímero de la presente invención, el monómero (c) es un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado o

una sal del mismo, o un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o un anhídrido o sal del mismo, y puede representarse por, por ejemplo, la siguiente fórmula general (III):



5 en la que  $M_1$  es un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido;  $R_5$  y  $R_7$  son cada uno un átomo de hidrógeno, metilo o  $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ ;  $R_6$  es un átomo de hidrógeno o metilo;  $M_2$  tiene la misma definición que  $M_1$ ;  $m_2$  es 0 ó 1.

10 Los ejemplos específicos del monómero (c) que va a usarse incluyen monómeros de ácido monocarboxílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico y sales de los mismos con metales alcalinos, amonio, aminas y aminas sustituidas; y monómeros de ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido maléico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido fumárico y sales de los mismos con metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, aminas y aminas sustituidas.

15 Además, el copolímero puede contener otros comonómeros, siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados adversamente, en una cantidad máxima del 30% en moles, preferiblemente del 20% en moles, más preferiblemente del 5% en moles. Los ejemplos de tales comonómeros incluyen acetato de vinilo, estireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, ácido metalilsulfónico, acrilamida, metacrilamida y ácido estirenosulfónico. Los más preferidos son copolímeros que consisten esencialmente en unidades estructurales derivadas de los monómeros (a), (b) y (c).

20 El copolímero según la presente invención es excelente en el efecto de mantener el asentamiento, preferiblemente cuando las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 0,1 al 50% en moles, del 0,1 al 49,9% en moles y del 0,1 al 90% en moles, respectivamente. En particular, cuando las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 1 al 30% en moles, del 5 al 45% en moles y del 10 al 90% en moles, respectivamente, incluso más preferido, cuando las proporciones de las unidades (a), (b) y (c) son del 5 al 20% en moles, del 10 al 40% en moles y del 25 al 80% en moles, respectivamente, el copolímero resultante casi no muestra pérdida de fluidez y muestra un tiempo de trabajo más corto independientemente del tipo de hormigón usado.

30 El copolímero según la presente invención puede prepararse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo polimerización en disolución tal como se describe en el documento WO-A-9748656. Es decir, el copolímero puede prepararse mediante polimerización de los monómeros (a), (b) y (c) en un disolvente adecuado a la razón de reacción descrita anteriormente.

35 El disolvente que va a usarse en la polimerización en disolución incluye agua, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, n-hexano, acetato de etilo, acetona, metil etil cetona, etc. Es preferible desde los puntos de vista del manejo y el equipo de reacción usar, agua, alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico.

40 Los ejemplos del iniciador de polimerización que pueden usarse en un medio acuoso incluyen amonio y sales de metales alcalinos de ácido persulfúrico; peróxido de hidrógeno; y compuestos azoicos solubles en agua tales como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y deshidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida). Los ejemplos del iniciador de polimerización que puede usarse para realizar la polimerización en disolución en un medio no acuoso incluyen peróxido tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo; y compuestos azoicos alifáticos tales como azobisisobutironitrilo.

45 Puede usarse un acelerador de polimerización tal como hidrogenosulfito de sodio y compuestos de amina simultáneamente con el iniciador de polimerización. Además, puede usarse simultáneamente un agente de transferencia de cadena tal como 2-mercaptoetanol, ácido mercaptoacético, 1-mercaptoglicerina, ácido mercaptosuccínico o alquilmercaptano para el fin de controlar el peso molecular.

50 Es preferible que el copolímero según la presente invención tenga un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 8.000 a 1.000.000, todavía preferiblemente de 10.000 a 300.000 (en lo que se refiere al polietilenglicol tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel). Cuando el peso molecular es demasiado grande, el copolímero será deficiente en la propiedad de dispersión, mientras que cuando es demasiado pequeño, el copolímero será deficiente en la propiedad de mantener el asentamiento.

55 El peso molecular se determina esencialmente por el grado de polimerización (es decir, la suma total de unidades estructurales de los monómeros (a), (b) y (c) en la estructura principal) y el grado de alcoxilación del monómero (a).  
60 Cuanto mayor es el grado de alcoxilación del monómero (a), menor es preferiblemente el grado de polimerización en

la estructura principal. Los intervalos preferidos se indican en la siguiente tabla:

Grado de alcoxilación (moles)	25-100	100-200	200-300
Estructura principal (moles)	200-50	50-25	25-15

5 Es preferible que la cantidad del copolímero como 100% de materia activa añadida al hormigón y/o al mortero sea del 0,02 al 1,0% en peso, todavía preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso basado en el cemento en lo que se refiere a la materia sólida.

10 Una composición de aditivo para hormigón y/o mortero que comprende el copolímero de la presente invención también forma parte de la presente invención. Dicha composición de aditivo puede contener adicionalmente al menos un superplastificante, distinto del copolímero según la invención, seleccionado del grupo que consiste en derivados de naftaleno, derivados de melamina, derivados de ácido aminosulfónico, superplastificantes a base de policarboxilato y superplastificantes a base de poliéter.

15 Los ejemplos de agentes superplastificantes incluyen derivados de naftaleno tales como Mighty 150 (un producto de Kao Corporation), derivados de melamina tales como Mighty 150V-2 (un producto de Kao Corporation), derivados de ácido aminosulfónico tales como Paric FP (un producto de Fujisawa Chemicals), y derivados de ácido policarboxílico tales como Mighty 2000WHZ (un producto de Kao Corporation). Entre estos agentes superplastificantes conocidos, se prefiere particularmente usar Mighty 21EG, Mighty 21ES y Mighty 21ER (productos de Kao Chemicals GmbH) que son copolímeros preparados mediante copolimerización de un monómero de monoéster de polialquilenglicol, en los que el resto de polialquilenglicol está compuesto por de 110 a 300 moles de grupos oxialquilenos que tienen de 2 a 3 átomos de carbono, con un monómero de ácido acrílico. También se prefiere particularmente usar los copolímeros descritos en el documento WO-A-9748656.

20 Es preferible desde el punto de vista de mantener la fluidez que la razón en peso del copolímero de la presente invención con respecto a los superplastificantes se encuentre entre 10:90 y 90:10.

25 La composición de aditivo de la presente invención puede usarse en combinación con otros aditivos conocidos. Los ejemplos de tales aditivos incluyen un agente de inclusión de aire, un agente reductor de agua, un plastificante, un agente retardador, un agente de resistencia inicial, un acelerador, un agente espumante, un agente de expansión, un agente antiespumante, un agente espesante, un agente de impermeabilización, un agente desespumante, arena de cuarzo, escoria de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice, piedra caliza, etc.

30 El aditivo de la presente invención puede añadirse o bien solo o bien en combinación con otros aditivos a una mezcla de cemento, preferiblemente a cementos hidráulicos combinados, comprendiendo dichos cementos hidráulicos combinados preferiblemente desde el 5 hasta el 95% de cemento y desde el 5 hasta el 95% en peso de otros constituyentes. Los ejemplos de la mezcla de cemento incluyen cemento Portland-escoria (CEM II/A-S y CEM II/B-S), cemento Portland-humo de sílice (CEM II/A-D), cemento Portland-puzolana (CEM II/A-P, CEM II/B-P, CEM II/A-Q y CEM II/B-Q), cemento Portland-cenizas volantes (CEM II/A-V, CEM II/B-V, CEM II/A-W y CEM II/B-W), cemento Portland-esquisto quemado (CEM II/A-T y CEM II/B-T), cemento Portland-piedra caliza (CEM II/A-L, CEM II/A-LL, CEM II/B-L y CEM II/B-LL), cemento Portland-material compuesto (CEM II/A-M y CEM II/B-M), cemento de alto horno (CEM III/A, CEM III/B y CEM III/C), cemento puzolánico (CEM IV/A y CEM IV/B), y cemento compuesto (CEM V/A y CEM V/B).

35 La invención también proporciona un método para dispersar una mezcla de cemento, que comprende añadir a una mezcla de cemento, preferiblemente a cementos hidráulicos combinados, una composición de aditivo de la presente invención o bien sola o bien en combinación con otros aditivos.

40 La presente invención también proporciona una composición de hormigón que comprende cemento, áridos, agua y la composición de aditivo de la presente invención, o bien sola o bien en combinación con otros aditivos.

45 La presente invención también proporciona una composición de mortero que comprende cemento, arena, agua y la composición de aditivo de la presente invención, o bien sola o bien en combinación con otros aditivos.

50 Los siguientes ejemplos se facilitan con el fin de proporcionar a un experto en la técnica una explicación suficientemente clara y completa de la presente invención, pero no deben considerarse limitativos de los aspectos esenciales de su contenido, tal como se explica en las partes anteriores de esta descripción.

### Ejemplos

55 Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) de los copolímeros indicados en los ejemplos se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en lo que se refiere al polietilenglicol.



Ejemplo 1 (Aditivo C-1)

Se cargó agua (211 moles) en un reactor equipado con un agitador, y se purgó el sistema resultante con nitrógeno en agitación, seguido por calentamiento hasta 75°C en una atmósfera de nitrógeno. Se vertieron gota a gota una disolución que comprende 0,05 moles de metacrilato de metoxipolietilenglicol (que tiene 280 moles en promedio de óxido de etileno), 0,4 moles de acrilato de etilo y 0,55 moles de ácido acrílico, una disolución acuosa al 20% en peso de persulfato de amonio (0,05 moles) (1) y una disolución acuosa al 20% en peso de 2-mercaptoetanol (0,1 moles), por separado y simultáneamente, en el reactor en 2 horas. Entonces, se vertió gota a gota una disolución acuosa al 20% en peso de persulfato de amonio (0,02 moles) (2) en el reactor en 30 minutos. Se envejeció la mezcla resultante a esa temperatura (75°C) durante 1 hora y luego se calentó hasta 95°C. Se vertió gota a gota una disolución acuosa al 35% en peso de peróxido de hidrógeno (0,2 moles) en la mezcla resultante en 30 minutos y se envejeció la mezcla así obtenida a esa temperatura (95°C) durante 2 horas. Tras la finalización del envejecimiento, se añadió a la mezcla una disolución acuosa al 48% en peso de hidróxido de sodio (0,39 moles). Por tanto, se obtuvo un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 130.000.

De la misma manera que anteriormente, pero con las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1 y en la tabla 2, se prepararon copolímeros según la invención y los experimentos comparativos.

Un resumen de los monómeros usados para preparar los copolímeros según la invención y los ejemplos comparativos se presenta en la tabla 3 y la tabla 4.

Tabla 1 - Condiciones de reacción- copolímeros según la invención

	Agua (moles)	Persulfato de amonio (moles)		2-mercaptoetanol (moles)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (moles)	NaOH (moles)	Mw (promedio en peso)
		(1)	(2)				
C-1	211	0,05	0,02	0,10	0,20	0,39	130.000
C-2	72	0,05	0,02	0,10	0,20	0,32	62.000
C-3	45	0,05	0,02	0,08	0,20	0,35	65.000
C-4	60	*	0,02	0,08	0,15	0,39	65.000
C-5	50	0,05	0,02	0,08	0,20	0,46	55.000
C-6	102	0,05	0,02	0,04	0,20	0,42	115.000
C-7	54	0,05	0,02	0,08	---	0,15	34.000
C-8	32	0,05	0,01	0,08	0,02	0,18	37.000
C-9	56	0,05	0,02	0,08	0,20	0,35	85.000
C-10	56	0,05	0,02	0,08	0,20	0,35	83.500
C-11	56	0,05	0,02	0,08	0,20	0,35	82.000

\*0,02 moles de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)

Tabla 2 - Condiciones de reacción- copolímeros – ejemplos comparativos

	Agua (moles)	Persulfato de amonio (moles)		2-mercaptoetanol (moles)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (moles)	NaOH (moles)	Mw (promedio en peso)
		(1)	(2)				
CE-1	30	0,10	0,01	0,06	0,1	0,35	58.000
CE-2	45	0,05	0,02	0,08	---	0,15	57.000
CE-3	135	0,03	0,01	0,05	0,1	0,35	120.000
CE-4	32	0,05	0,01	0,08	0,2	0,04	41.000
CE-5	56	0,05	0,02	0,08	0,2	0,35	86.000

Tabla 3 - Copolímeros según la invención

	Monómero (a)				Monómero (b)		Monómero (c)	
	% en moles	Tipo	Unidades de OE	Unidades de OP	% en moles	Tipo	% en moles	Tipo
C-1	5	PEM	280		40	EA	55	AAC
C-2	10	PEM	185		45	MA	45	MAC
C-3	10	PEM	130		40	MA	50	MAC
C-4	15	PEM	125	15	30	MMA	55	AAC
C-5	15	PEM	118		20	HEA	65	AAC
C-6	20	PEM	130		20	HEA	60	AAC
C-7	25	Alcohol	120		25	MA	50	Ácido

		alílico						maléico, sal sódica
C-8	35	PEM	28		40	MMA	25	MAA
C-9	25	PEM	130		49	EA	26	MAC
C-10	25	PEM	130		40	EA	35	MAC
C-11	25	PEM	130		30	EA	45	MAC

Tabla 4 - Copolímeros – ejemplos comparativos

	Monómero (a)				Monómero (b)		Monómero (c)	
	% en moles	Tipo	Unidades de OE	Unidades de OP	% en moles	Tipo	% en moles	Tipo
CE-1	10	PEM	9		40	MA	55	MAC
CE-2	10	PEM	130		70	MA	20	MAC
CE-3	25	PEM	350		25	MA	50	MAC
CE-4	35	PEM	28		60	MMA	5	MAC
CE-5	25	PEM	130		55	EA	20	MAC

- 5 AAC = Ácido acrílico  
 EA = Acrilato de etilo  
 HEA = Acrilato de hidroxietilo  
 PEM = Metacrilato de metoxipoli(etil)englicol
- MA = Acrilato de metilo  
 MAC = Ácido metacrílico  
 MMA = Metacrilato de metilo

10 Las pruebas se llevaron a cabo con los siguientes componentes:

- Tipo de cemento:

a) CEM I 42.5 R de Zementwerke AG, planta de cemento Geseke en Alemania (cemento Portland)

b) CEM II/A-M 42.5 N de Lafarge, planta de cemento Mannersdorf en Austria (cemento Portland-material compuesto que tiene desde el 6 hasta el 20% de otros constituyentes principales)

- Arena 0/4 (que tiene un tamaño de grano inferior a 4 mm), región de Markgraneusiedel (MGN), Niderösterreich (Austria)

20 - Agua (agua corriente de Emmerich am Rhein, Alemania)

El diseño de la mezcla de mortero (por lote) es tal como sigue:

- Cemento 450 g

- Arena 1350 g

- Agua 225 g

30 Agua/Cemento (%) = 0,50

Los materiales especificados anteriormente y cada aditivo se mezclaron en un mezclador de mortero de 4 l de capacidad (modelo ZZ 30 de Zyklos Mischtechnik GmbH) a 140 r.p.m. durante 2 minutos.

35 Los copolímeros según la invención (C-I a C-II) y los ejemplos comparativos (CE-I a CE-5) se evaluaron usando la norma industrial japonesa JIS R 5201:1997 (prueba de flujo de mortero).

Los resultados se facilitan en la tabla 5 y en la tabla 6.

40 Tabla 5 - Cemento tipo a: CEM I 42.5 R

	Dosificación (%) <sup>*</sup>	Flujo de mortero (mm)				
		Justo después	Tras 15 min.	Tras 30 min.	Tras 60 min.	Tras 90 min.
C-1	0,16	245	248	245	242	240
C-2	0,16	240	245	243	243	242
C-3	0,15	243	242	242	240	240
C-4	0,16	235	237	239	237	234
C-5	0,14	250	258	259	257	256
C-6	0,15	250	253	258	254	252
C-7	0,15	238	239	240	238	236

ES 2 394 096 T3

C-8	0,16	231	233	237	240	243
C-9	0,16	232	235	238	240	238
C-10	0,16	242	240	238	237	234
C-11	0,15	235	232	230	230	228
CE-1	0,20	238	217	201	181	158
CE-2	0,21	240	242	236	230	227
CE-3	0,28	239	218	207	186	167
CE-4	0,54	241	216	198	176	155
CE-5	0,22	235	230	228	234	238

Tabla 6 - Cemento tipo b: CEM II/A-M 42.5 N

	Dosificación (%) <sup>*</sup>	Flujo de mortero (mm)				
		Justo después	Tras 15 min.	Tras 30 min.	Tras 60 min.	Tras 90 min.
C-1	0,11	243	245	243	239	238
C-2	0,11	238	242	240	238	237
C-3	0,10	240	241	240	238	237
C-4	0,11	233	235	237	234	231
C-5	0,09	248	256	258	256	254
C-6	0,10	245	248	255	251	249
C-7	0,10	235	237	239	236	234
C-8	0,11	230	232	233	237	238
C-9	0,11	240	242	241	238	235
C-10	0,10	238	238	236	235	233
C-11	0,10	242	240	237	234	234
CE-1	0,18	233	210	192	177	143
CE-2	0,17	178	180	185	215	248
CE-3	0,22	238	216	204	183	162
CE-4	0,34	165	167	186	198	195
CE-5	0,16	182	180	188	198	201

5 \* % en peso en lo que se refiere a la materia sólida (100% de materia activa) basado en el peso del cemento

10 Tal como se pone de manifiesto a partir de los resultados facilitados en la tabla 5 y 6, puede concluirse que los copolímeros de la presente invención pueden mantener el flujo de mortero (fluidez) durante un largo periodo de tiempo y no se ven afectados por el tipo de cemento, es decir usando cemento hidráulico combinado (CEM II/A-M 42.5 N). Esto permite controlar los parámetros de calidad del hormigón o mortero incluso en diferentes condiciones de trabajo (temperatura, razón de agua-cemento, etc.) independientemente del tipo de cemento.

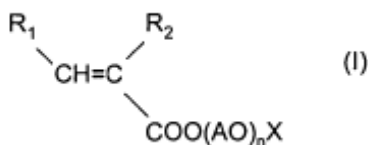
15 Por otra parte, los experimentos comparativos, y entre ellos CE-2 (reproducción del ejemplo C-13 del documento WO-A-9748656) y CE-5 (reproducción de ejemplo C-6 del documento WO-A-9748656) se ven muy afectados por el tipo de cemento.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que consiste en, como unidades estructurales,
- 5 i) del 1 al 30% en moles de unidades derivadas de un monómero etilénicamente insaturado (a) que tiene por un mol del mismo de 80 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;
- 10 ii) del 5 al 45% en moles de unidades derivadas de un monómero (b) de un éster de alquilo, alqueno o hidroxialquilo de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado;
- 15 iii) del 10 al 90% en moles de unidades derivadas de un monómero (c) seleccionado del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, una sal del mismo, un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, un anhídrido del mismo y una sal del mismo; y
- iv) opcionalmente hasta el 5% en moles de otros monómeros.

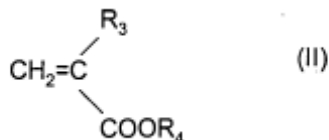
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que el monómero (a) se selecciona del grupo que consiste en
- 20 (a-1) un producto de éster preparado mediante la reacción entre metoxipolialquiliglicol que tiene por un mol de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> con ácido acrílico o ácido metacrílico,
- (a-2) un monoalil éter preparado mediante la reacción entre polialquiliglicol que tiene por un mol de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y alcohol alílico, y
- 25 (a-3) un aducto preparado mediante la reacción entre anhídrido maléico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácido maléico, ácido itacónico, ácido citracónico, amida acrílica o una amida acrílico-alquímica y un polialquiliglicol que tiene por un mol de 25 a 300 moles de grupos oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

3. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que el monómero (a) se define por la fórmula (I):



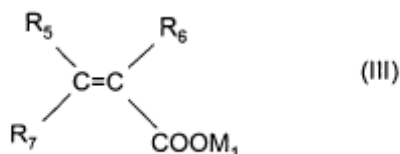
en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno un átomo de hidrógeno o metilo, AO es un grupo oxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, n es un número de 25 a 300 y X es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

4. Copolímero según la reivindicación 3, en el que n es un número de 80 a 300.
5. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero (b) es un éster de monocarboxilato insaturado que tiene la fórmula (II):



en la que R<sub>3</sub> es un átomo de hidrógeno o metilo y R<sub>4</sub> es un grupo alqueno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o un grupo hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

6. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero (b) se selecciona del grupo que consiste en un diéster maléico, un diéster fumárico, un diéster itacónico y un diéster citracónico, estando unido cada diéster a un grupo alqueno o alquilo, lineal o ramificado, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.
7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero (c) se define por la fórmula (III):



en la que  $M_1$  es un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido;  $R_5$  y  $R_7$  son cada uno un átomo de hidrógeno, metilo o  $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ ;  $R_6$  es un átomo de hidrógeno o metilo;  $M_2$  tiene la misma definición que  $M_1$ ;  $m_2$  es 0 ó 1.

- 5
8. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el copolímero del 5 al 20% en moles de las unidades (a), del 10 al 40% en moles de las unidades (b) y del 25 al 80% en moles de las unidades (c).
- 10
9. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo el copolímero un peso molecular promedio en peso (Mw) de 8.000 a 1.000.000.
- 15
10. Composición de aditivo para hormigón y/o mortero que comprende el copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 a 9.
- 20
11. Composición según la reivindicación 10, que comprende además al menos un superplastificante, distinto del copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 a 10, seleccionado del grupo que consiste en derivados de naftaleno, derivados de melamina, derivados de ácido aminosulfónico, superplastificantes a base de policarboxilato, superplastificantes a base de poliéter y mezclas de los mismos.
- 25
12. Composición según la reivindicación 11, en la que una razón en peso de mezclado del copolímero con respecto al(a los) superplastificante(s) oscila entre 10:90 y 90:10.
- 30
13. Método para dispersar una mezcla de cemento que comprende añadir a una mezcla de cemento
- i) un copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 a 9, o
- (ii) una composición de aditivo tal como se define en las reivindicaciones 10 a 12.
- 35
14. Composición de hormigón que comprende cemento, áridos, agua y
- (i) un copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 a 10, o
- (ii) la composición de aditivo tal como se define en las reivindicaciones 10 a 12.
- 40
15. Composición de mortero que comprende cemento, arena, agua y
- (i) un copolímero tal como se define en las reivindicaciones 1 a 10, o
- (ii) la composición de aditivo tal como se define en las reivindicaciones 10 a 12.
- 45
16. Composición según las reivindicaciones 14 ó 15, que comprende del 0,02 al 1,0 por ciento en peso del copolímero como un 100% de materia activa basado en la materia sólida del cemento.
17. Composición según las reivindicaciones 14 a 16, en la que el cemento es un cemento hidráulico combinado.