

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 236**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/32 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2004 E 04758929 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1611068**

54 Título: **Utilización de dispersantes para mejorar el mantenimiento de fluidez de hormigón**

30 Prioridad:

11.04.2003 FR 0304566

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

26.03.2013

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)
19 PLACE DE LA RESISTANCE
92440 ISSY-LES-MOULINEAUX, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS-BRUGGER, ISABELLE;
GRATAS, MATHIEU;
MOSQUET, MARTIN y
MALBAULT, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 399 236 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

Utilización de dispersantes para mejorar el mantenimiento de fluidez de hormigón.

5 La presente invención se refiere a los dispersantes para hormigones, y más particularmente a la utilización de un dispersante de tipo policarboxílico para prolongar el mantenimiento de fluidez de composiciones de hormigón. Se refiere asimismo a dichas composiciones de hormigón.

10 Los dispersantes se utilizan en la preparación de materiales de fraguado hidráulico con el fin de reducir el contenido en agua, conservando al mismo tiempo un mantenimiento de fluidez y/o una débil pérdida por asentamiento durante el periodo necesario para su conformado.

15 Estos dispersantes se mencionan a veces como reductores de agua, fluidificantes, plastificantes o también, cuando se aplican a una dosis más alta, superplastificantes.

Estos aditivos permiten obtener unas composiciones de hormigón con la consistencia deseada con unos contenidos reducidos en agua y, por consiguiente, una mejora de la resistencia mecánica de las composiciones de hormigón endurecido.

20 Así, se conoce la utilización, a título de dispersantes, de unos compuestos gluconatos o lignosulfonatos. Sin embargo, estos dispersantes permiten obtener unas composiciones de hormigón que conservan su fluidez durante un periodo limitado. Ahora bien, cuando el hormigón se prepara en una central antes de ser enviado a la obra en forma lista para su empleo, es deseable poder conservar el mantenimiento de la fluidez durante un periodo de hasta 60 minutos, mejor 90 minutos, incluso más.

25 Una dosificación mayor en dispersante tiene el riesgo, sin embargo, de provocar unos retrasos de fraguado del hormigón incontrolados.

30 Por otra parte, estos dispersantes adolecen del inconveniente ser eficaces sólo a temperaturas muy limitadas. Así, se constata que conducen a unos resultados insatisfactorios a temperaturas elevadas, por ejemplo de 30°C.

35 Por último, resulta difícil obtener una manejabilidad satisfactoria durante la utilización de estos dispersantes en unas composiciones de hormigón que comprenden unos cementos denominados "con adiciones". Estos cementos se utilizan en particular para los hormigones de clase B25 a B40.

Estos últimos años, se han desarrollado unos dispersantes a base de policarboxilatos.

40 Así, la solicitud FR 2 776 285 describe unos dispersantes obtenidos por esterificación parcial de un ácido policarboxílico con un poliéter para unas composiciones de cemento.

La solicitud de patente EP 1 260 535 describe unos dispersantes policarboxílicos que contienen unas unidades derivadas de ácido acrílico y de metiléter de polietilenglicol. El documento sugiere que estos dispersantes pueden ser interesantes para el mantenimiento de la fluidez de las composiciones de hormigón transportadas.

45 El objetivo de la presente invención es por lo tanto proponer un dispersante que permita prolongar el mantenimiento de la fluidez de las composiciones de hormigón que tienen un valor de *slump* comprendido entre 12 y 20 cm.

50 Otro objetivo es proponer un dispersante de este tipo que sea polivalente, y en particular compatible con unas composiciones de hormigón que comprenden diferentes tipos de cemento.

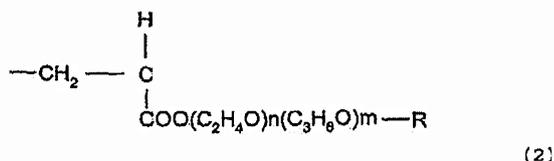
Otro objetivo es proponer un dispersante de este tipo que sea eficaz a una temperatura comprendida entre 2 y 30°C.

55 La presente invención se basa en la constatación de que la utilización de policarboxilatos específicos en las composiciones de hormigón que tienen un valor de *slump* comprendido entre 12 y 20 cm permite prolongar significativamente su mantenimiento de la fluidez sin adolecer por ello de los inconvenientes de los dispersantes de la técnica anterior.

60 El valor de *slump* permite evaluar la plasticidad y por lo tanto la manejabilidad de una composición de hormigón. Se determina midiendo el asentamiento de una muestra de hormigón húmedo vertido en un recipiente cónico específico (cono de Abrams), y después desmoldeado. El valor del *slump* disminuye entonces con la hidratación del hormigón, y con el tiempo. Así, se distinguen unos valores de *slump* en el estado fresco (T0) de aquellos a 30, 60 o 90 minutos.

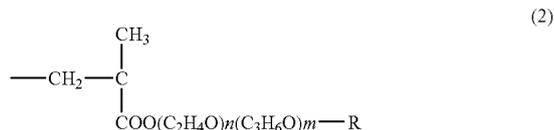
65 Así, se entiende en el marco de la presente memoria mediante el término "mantenimiento de la fluidez" el hecho de que una composición de hormigón presente un valor de *slump*, después de 90 minutos (T90), de por lo menos el 60%, preferentemente el 70% y aún mejor del 80% del valor de *slump* en el estado fresco (T0).

Más precisamente, la invención tiene por objeto la utilización de policarboxilatos de polioxialquileno que comprenden por lo menos el 75% en número de una cadena lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



5 en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 0 a 24, m es un número entero que varía de 0 a 24 siendo $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de
10 manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 24, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono, siendo las unidades estructurales (2) obtenidas por reacción con un metoxi polietilenglicol de masa molecular de 350 g/mol, estando la relación entre el número de unidades
15 estructurales (2), y el número total de las unidades estructurales (1) y (2), comprendida entre el 40 y el 60%, solas o en mezcla, para mejorar el mantenimiento de la fluidez de composiciones de hormigón que tienen un valor de slump comprendido entre 12 y 20 cm.

El policarboxilato de polioxialquileno puede contener además, como máximo, el 25% en número de unidades estructurales diferentes que las unidades estructurales (1) y (2). Preferentemente, se trata de unidades estructurales derivadas del ácido metacrílico (1)' y (2)'



20 en las que n, m, X y R tienen el significado dado anteriormente.

Ventajosamente, el policarboxilato de polialquileno comprende del 5 al 45%, preferentemente del 5 al 20% en número de unidades estructurales (1)' y (2)'.

25 A título de ejemplo de otras unidades estructurales que pueden estar presentes, se pueden citar unas unidades formadas a partir de monómeros insaturados que comprenden unos grupos sulfonados o unos grupos de ésteres de alquilo. A título de dichas unidades, se evitará sin embargo una presencia excesiva de monómeros conocidos en la técnica para generar un retraso suficientemente marcado de los tiempos de fraguado como, por ejemplo, unos monómeros fosfonados o fosfatados.

30 De acuerdo con una variante preferida de la invención, el dispersante de tipo policarboxílico comprende por lo menos el 80%, preferentemente por lo menos el 90% en número de unidades estructurales (1) y (2), más preferentemente el 95%, y muy particularmente el 100% en número de unidades estructurales (1) y (2), sin tener en cuenta las unidades que sirven de terminaciones de cadena relacionadas con los métodos de inicio de
35 polimerización y de control de longitud de cadena.

El dispersante presenta una relación entre el número de unidades estructurales (2), que corresponden a unos ésteres de las unidades estructurales (1), y el número total de las unidades estructurales (1) y (2), que está comprendida entre el 40 y el 60%. Las mismas preferencias se aplican a las unidades estructurales (1)' y (2)',
40 eventualmente presentes en el límite del 25% en número.

La masa molar media en peso MW del dispersante utilizado según la invención, medida mediante cromatografía de exclusión estérica con un calibrado de polietilenglicol que varía generalmente entre aproximadamente 7000 y 50000 g/mol.

5 El dispersante se utiliza habitualmente en forma líquida.

Así, según otro aspecto de la invención, el dispersante utilizado se presenta en forma de disolución acuosa del 20 al 40% de extracto seco.

10 Ventajosamente, la cantidad de dispersante, añadido a la composición de hormigón, está comprendida entre el 0,2 y el 0,8% en líquido, en particular entre el 0,25 y 0,75% en líquido, con respecto a la cantidad de cemento.

15 La indicación "en líquido" se refiere a la cantidad en peso de dispersante formulado. Así, para una formulación al 30% de extracto seco, el dispersante se añade generalmente a razón del 0,05 al 0,3, preferentemente del 0,06 al 0,24, y en particular del 0,075 al 0,225% en peso con respecto a la cantidad de cemento.

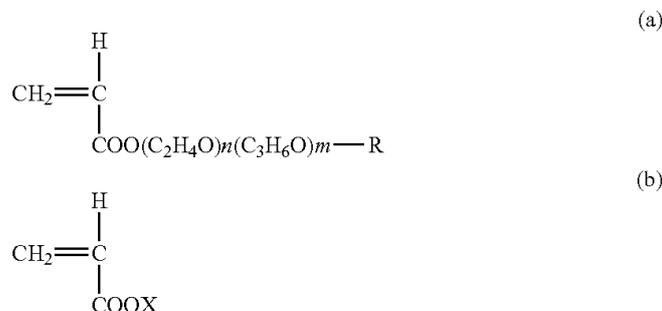
20 Otros aditivos diversos conocidos por el experto en la materia para las composiciones de hormigón pueden ser añadidos además a estas composiciones de hormigón fresco. A título de ejemplo, se pueden citar unos aceleradores de fraguado, los incorporadores de aire, los antiespumantes o los retardadores de fraguado.

25 Las composiciones de hormigón pueden comprender, a título de ligante hidráulico, diferentes tipos de cementos, tales como, por ejemplo, los cementos CEM I, CEM II. Entre éstos, los cementos CEM I no comprenden aditivos. Sin embargo, es posible añadir a estos cementos unos aditivos como las escorias, las cenizas volantes, los fillers calcáreos, los fillers silíceos. Las composiciones de hormigón pueden ser unos hormigones de tipos de resistencias diferentes, tal como los B25, los B30, los B35 o también los B40.

La invención tiene asimismo por objeto una composición de hormigón fresco que tiene un valor de *slump* T0 comprendido entre 12 y 20, que comprende el dispersante tal como se ha descrito anteriormente.

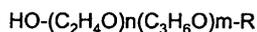
30 Se pueden considerar diversos procedimientos de fabricación del dispersante utilizados en el marco de la invención.

Según un primer modo de fabricación, el dispersante seleccionado se puede obtener mediante copolimerización de un monómero a representado mediante la fórmula A siguiente, con por lo menos un monómero b, seleccionado de entre los compuestos representados mediante la fórmula B siguiente.



35 en las que X, n, m y R tienen el significado dado anteriormente.

40 Según un segundo modo de fabricación, el dispersante se puede obtener mediante esterificación parcial, catalizada con la ayuda de una base, mediante reacción de un ácido poliacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo que puede reaccionar con una función carboxílica, eventualmente salificada, de dicho ácido poliacrílico de fórmula general:



45 en la que n, m y R son tal como se han definido anteriormente.

50 En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante, el ácido poliacrílico se obtiene mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 75% en mol de ácido acrílico y como máximo el 50%, preferentemente por lo menos el 25% en mol de un comonómero diferente tal como el ácido metacrílico. Preferentemente, se trata sin embargo del 80, 90, 95 y muy particularmente del 100% en mol de ácido acrílico sin tener en cuenta los extremos.

La base utilizada generalmente para catalizar la reacción de esterificación parcial es un hidróxido de metal alcalino, preferentemente sodio o litio. Sin embargo, se puede utilizar otra base tal como una amina terciaria.

Para más detalles referentes a la preparación de los dispersantes, véase la solicitud de patente FR 2 776 285.

Entre estos procedimientos descritos, se prefiere el procedimiento de esterificación parcial catalizada por una base. En efecto, parece que en este modo de fabricación, el contenido en agente reactivo residual es muy limitado.

El dispersante, tal como se ha definido anteriormente, puede ser utilizado solo o en mezcla. Puede ser utilizado asimismo en combinación con otros dispersantes habituales, como por ejemplo los procedentes de la condensación del formaldehído y de naftaleno sulfonado o los procedentes de la condensación del formaldehído y de melamina sulfonada, por cuanto que éstos no manifiestan ningún efecto significativo sobre el mantenimiento de la fluidez.

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran la presente invención.

Ejemplos

Preparación de los dispersantes

Primer modo de preparación

Según el primer modo de preparación, el dispersante se prepara mediante copolimerización:

- de ácido acrílico, comercializado por la compañía Sigma Aldrich;
- con un metacrilato de metil polietilenglicol, de masa molar media en peso variable, comercializado por la compañía Sigma Aldrich.

Segundo modo de preparación

Según el segundo modo de preparación por esterificación parcial, catalizado con la ayuda de una base, el dispersante seleccionado se obtiene haciendo reaccionar:

- un ácido poliacrílico de masa molar media en peso medido a 4000 g/mol diluido al 50% en el agua, índice de acidez de 333 mg KOH/g (Sokalan CP 10 s de BASF);
- o un ácido polimetacrílico de masa molar media en peso medido a 4000 g/mol diluido al 30% en el agua y obtenido por polimerización del ácido metacrílico en presencia de ácidos tioglicólico catalizados por agua oxigenada;
- con un metoxipolietilenglicol de masa molar de 350 g/mol (polyglycol M350 de Clariant) o de masa molar de 1100 g/mol (polyglycol M1100 de Clariant).

Dispersantes

Unos dispersantes de tipo policarboxilato de polióxido de etileno A-F, y, a título de comparación, los dispersantes G y H, se han preparado según el segundo modo de preparación descrito anteriormente. Su composición en masa se resume en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Composición en masa de los dispersantes

Dispersantes	% PAA	% MPEG	% LiOH	Índice de éster
A	61,10	38,18	0,76	30
B	57,41	41,87	0,71	35
C	54,05	45,28	0,67	40
D	51,27	48,09	0,64	45
E	48,68	50,72	0,60	50
F	46,33	50,10	0,57	55
G	68,04	31,512	0,448 ⁺	40
H	50,37	41,3	0,60	40

* PAA: Sokalan CP 10 S, salvo para G: ácido metacrílico; ⁺ %NaOH; MPEG = polyglycol M350, salvo para H polyglycol 1100; procedimiento de preparación según el documento FR 2 776 285.

El polímero así obtenido es anhidro y manipulable a temperatura ambiente.

Formulación

5 Los dispersantes así obtenidos se formulan a continuación. Se añade a 30% en peso de dispersante el 0,5% en peso de Noramox O2 (CECA) a título de tensioactivo. Se añade asimismo el 0,5% en peso de tributilfosfato a título de agente antiespumante. La premezcla se neutraliza con la ayuda de detergente de sosa hasta un valor de pH de 7 antes de ser completada al 100% con agua.

Ejemplo de aplicación

10 Las formulaciones de los dispersantes obtenidos anteriormente se han incorporado en una composición de hormigón B25 de referencia que tiene la composición siguiente para 1 m³:

Cemento CEM I 52.5 N	230 Kg
Cenizas volantes Cordemais	90 Kg
Palvadeau 12,5/20	474,5 Kg
Palvadeau 8/12,5	316 Kg
Palvadeau 4/8	252,2 Kg
Palvadeau 0/4 (% hum. = 3,9%)	643 Kg
Agua	175 Kg

15 Con el fin de evaluar la robustez de los dispersantes, se han utilizado dos cementos de naturaleza química diferente, a saber el CEM I 52.5 N de Saint Pierre La Cour y el CEM I 52.5 de Le Havre. Los hormigones están realizados según la norma NF EN 206-1 y T0 corresponde al *slump* justo después del fin de la mezcla, que es de 55 segundos después de la adición del agua.

20 A título de comparación, se han efectuado las mismas mezclas con unos plastificantes disponibles en el comercio, el Crhysoplast CER, a base de gluconato de sodio (anotado CER) y el Chrysoplast 209, a base de lignosulfonato de calcio (anotado 209), disponibles de Chryso.

25 Las tablas 2 y 4 siguientes indican para cada una de las formulaciones de dispersante utilizadas, la dosificación, la relación E/L y los valores de *slump* inmediatamente después de la preparación (hormigón fresco) (T0), a 30 minutos (T30), a 60 minutos (T60) y a 90 minutos (T90).

Después de 24 horas, la resistencia Rc de las piezas obtenidas se determinó a 10°C (norma NF P18-421).

30 El conjunto de los resultados se anotan en la tabla 2 para el cemento CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour y en la tabla 3 para el cemento CEM I 52.5 N Le Havre.

Tabla 2: Hormigón a base de cemento CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour

Fórmula	Dosificación (%)	E/L	<i>Slump</i> T0	<i>Slump</i> T30	<i>Slump</i> T60	<i>Slump</i> T90	Rc 24h a 10°C (Mpa)
209	0,3	0,566	14,5	9,5	8	5,5	5,8
CER	0,3	0,566	16,5	11	9	8,5	4,8
A	0,3	0,558	15,5	14,5	13	10	*
B	0,3	0,582	16	16	16	15,5	4
C	0,3	0,566	15,5	14,5	15,5	14,5	4,22
D	0,3	0,566	15,5	14	13,5	12,5	4,32
E	0,3	0,566	15	15	15	15	7,4
F	0,3	0,583	16	14	13	10	*
G	0,3	0,514	15,5	13	10,5	9	3,9
H	0,3	0,561	16	11	8	8	4,01

35 Tabla 3: hormigón a base de cemento CEM I 52.5 N Le Havre

Fórmula	Dosificación (%)	E/L	<i>Slump</i> T0	<i>Slump</i> T30	<i>Slump</i> T60	<i>Slump</i> T90	Rc 24h a 10°C (Mpa)
209	0,3	0,566	15,5	11	7,5	5,5	4,0
CER	0,3	0,547	16,5	12,5	9,5	7	2,3
A	0,3						
B	0,3	0,556	17,5	16,5	16	11	3,72
C	0,3	0,531	15,5	14	13	11	3,75
D	0,3	0,566	16	15,5	12,5	12	3,13
E	0,3	0,547	16	16,5	14	12	5,0

ES 2 399 236 T3

Fórmula	Dosificación (%)	E/L	<i>Slump</i> T0	<i>Slump</i> T30	<i>Slump</i> T60	<i>Slump</i> T90	Rc 24h a 10°C (Mpa)
F	0,3						
G	0,3	0,521	15,5	13	10	8,5	4,2
H	0,3	0,529	15,5	10	<6	<6	3,83

5 Los resultados ponen claramente en evidencia que comparados con unos dispersantes clásicos y en condiciones de realización comparables, los dispersantes A a F permiten prolongar notablemente el mantenimiento de la fluidez del hormigón. Así, se constata que incluso después de 90 minutos, los valores de *slump* medidos representan todavía por lo menos el 60% del valor de *slump* medido en el estado fresco. Generalmente, esta proporción se aproxima al 80%.

10 Por otra parte, se constata que los dispersantes utilizados según la invención no afectan a las demás propiedades del hormigón. En particular, permiten conservar los valores de resistencia Rc a 24h comparables, incluso superiores a los obtenidos con los dispersantes convencionales.

15 Se constata también que los resultados son totalmente satisfactorios para los diferentes tipos de cemento ensayados. Así, la utilización de estos dispersantes no está limitada a un tipo de cemento particular, pero son robustos y pueden ser utilizados para unas composiciones de hormigón que comprenden unos cementos de naturaleza química diferente.

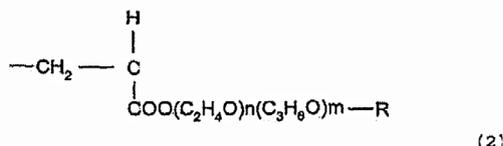
Asimismo, parece que la presencia de unidades de ácido acrílico tiene un efecto beneficioso en términos de mantenimiento de la fluidez de los hormigones. En efecto, el dispersante G, preparado con ácido metacrílico, presenta, a dosificación y valor de *slump* inicial idénticos, unos valores de *slump* T60 y T90 más bajos que los dispersantes A a F.

20 Por último, la presencia de cadenas polialcoxilenos cortas en los dispersantes parece contribuir también al mantenimiento de fluidez. Así, el dispersante H de cadenas polialcoxilenos de masa molar de 1100 g/mol, asegura un mantenimiento de fluidez más bajo comparado con el dispersante C por ejemplo, siempre a dosificación idéntica.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de policarboxilatos de polioxialquileno que comprende por lo menos el 75% en número de una cadena lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:

5

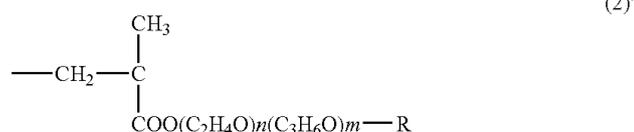


10 en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 0 a 24, m es un número entero que varía de 0 a 24 siendo $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 24, siendo las unidades estructurales (2) obtenidas por reacción con un metoxi polietilenglicol de masa molar de 350 g/mol, estando la relación entre el número de unidades estructurales (2), y el número total de las unidades estructurales (1) y (2) comprendida entre el 40 y el 60%, solas o en mezcla, para mejorar el mantenimiento de fluidez de composiciones de hormigón que tienen un valor de *slump* comprendido entre 12 y 20 cm.

15

2. Utilización según la reivindicación 1, en la que los policarboxilatos de polioxialquileno comprenden por lo menos el 80% en número de una cadena lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2).

20 3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el policarboxilato de polioxialquileno presenta además como máximo el 25% en número de unidades estructurales (1) y (2), representadas por las fórmulas siguientes:



25

30 en las que n, m, X y R tienen el significado dado anteriormente en la reivindicación 1 y estando la relación entre el número de unidades estructurales (2)' y el número total de las unidades estructurales (1)' y (2)' comprendida entre el 40 y el 60%.

30

4. Utilización según la reivindicación 3, en la que el policarboxilato de polioxialquileno presenta del 5 al 20% en número de unidades estructurales (1)' y (2)'.

35 5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el policarboxilato de polioxialquileno presenta una masa molecular comprendida entre 7000 y 50000 g/mol.

6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el policarboxilato de polioxialquileno se presenta en forma de disolución acuosa al 20 o al 40% de extracto seco.

40 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el policarboxilato de polioxialquileno se añade a la composición de hormigón a razón del 0,2 al 0,8% en líquido con respecto al cemento.

8. Composición de hormigón fresco que tiene un valor de *slump* T0 de 12 a 20 y que comprende el dispersante especificado en las reivindicaciones 1 a 7.