

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 093**

51 Int. Cl.:

C04B 24/38 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2011** **E 11713309 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2547633**

54 Título: **Agente de retención de agua para composiciones cementosas y composiciones cementosas que lo contienen**

30 Prioridad:

15.03.2010 FR 1051814

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

08.07.2014

73 Titular/es:

**CIMENTS FRANÇAIS (100.0%)
Tour Ariane Quartier Villon 5 place de la
Pyramide
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

FABBRIS, FABER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 474 093 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

Agente de retención de agua para composiciones cementosas y composiciones cementosas que lo contienen

La presente invención se refiere al campo de los agentes de retención de agua para composiciones cementosas, así como a las composiciones cementosas que lo contienen.

5 Las composiciones cementosas están generalmente constituidas de cemento, de agua y de uno o varios adyuvantes según las propiedades buscadas para estos últimos. Los morteros y hormigones contienen además unos componentes inertes, tales como arena o granulados de tamaño superior.

Como su nombre lo indica, los adyuvantes denominados agentes de retención de agua tienen como objetivo mantener el agua dentro de dichas composiciones cementosas.

10 En efecto, cuando esta composición en sí misma, o en forma de mortero o de hormigón, se pone en contacto con un soporte absorbente poroso (tal como ladrillos de terracota, suelos arcillosos, etc.) el agua presente en dicha composición cementosa tiende a migrar por capilaridad hacia dicho soporte reduciendo así el contenido en agua de dicha composición cementosa. Una situación simétrica, a saber un enriquecimiento excesivo en agua, puede producirse cuando la composición cementosa está en contacto con una fuente de agua (por ejemplo hormigón en las
15 mezclas en profundidad para unos pilotes de cimentación).

Por lo tanto, se entiende por agente de retención de agua, un agente que mantiene el contenido en agua de la composición cementosa en unos límites adecuados, sin empobrecimiento, ni enriquecimiento del contenido en agua.

En todos estos casos, las propiedades de la composición cementosa se encuentran alteradas de manera no deseada (riesgos de fisura o de lechada para los morteros, alteraciones locales de la relación agua/cemento para el
20 hormigón, etc.).

Los adyuvantes con función de retención de agua frecuentemente empleados son generalmente unos polisacáridos tales como unos éteres de celulosa, como la metilcelulosa, la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa o también la etilhidroxietilcelulosa.

Estos adyuvantes son siempre introducidos en la pasta cementosa en forma de polvo o durante la mezcla con agua.

25 En una obra, es difícil dosificar con precisión tales polvos. Además, se plantea el problema de su homogeneización en las composiciones cementosas, ya sean añadidas antes, durante, o después de la mezcla con el agua.

Un objetivo de la invención es por lo tanto proponer un adyuvante de retención de agua en otra forma distinta de la forma pulverulenta, a saber en una forma líquida.

Por lo tanto, se ha buscado introducir tales polisacáridos en forma líquida.

30 Si los polisacáridos son solubles a baja concentración en agua, cuando se desea aumentar su concentración más allá del 5% en peso por ejemplo, su solubilidad no es total y se obtienen muy frecuentemente unas composiciones de viscosidad muy importante, incluso unas composiciones pastosas o unos geles que después son muy difíciles de utilizar: siendo el transvase y el bombeo entonces muy difíciles o imposibles.

35 Sí, por otra parte, los polisacáridos se dispersan en un medio líquido en el que no son solubles, estos generan unas suspensiones líquidas en general inestables, a causa de la diferencia de densidad entre las partículas y el medio líquido. Estas suspensiones pueden presentar, a lo largo del tiempo, una decantación o un fenómeno de formación de crema que conduce a un depósito sobre las paredes del recipiente que los contiene. En algunos casos, estas suspensiones presentan uno de los dos fenómenos tras una variación de temperatura. En otros, estas pueden presentar uno u otro de los dos fenómenos (decantación o formación de crema) según la temperatura de exposición.

40 Por otra parte, la patente US 5,028,263 de la compañía AQUALON describe unas suspensiones acuosas de polímeros aniónicos o no iónicos tales como unos éteres celulósicos dispersos en unas soluciones acuosas con alto contenido en sal de amonio. Ahora bien, tales sales no son compatibles con una utilización en medio cementoso, ya que reaccionan con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y aceleran la degradación del hormigón.

45 La patente US 4,283,229 describe unas suspensiones de éter de celulosa que contienen alúmina muy finamente dividida. Ahora bien, la alúmina muy finamente dividida acelera los tiempos de fraguado del cemento, lo que puede afectar, por ejemplo, a la realización de chapas autonivelantes, para las cuales se necesita un mantenimiento reológico en el tiempo. Además, ninguno de estos documentos hace referencia a una estabilidad a la temperatura de las suspensiones acuosas aplicadas.

50 La presente invención tiene como objetivo paliar los inconvenientes anteriores, proponiendo un agente de retención de agua en forma de una suspensión acuosa líquida de polisacárido que se pueda utilizar en unas composiciones cementosas.

En efecto, se ha descubierto, de manera sorprendente, que la puesta en suspensión de polisacárido en una solución acuosa de una cierta fuerza iónica en presencia de una arcilla de tipo atapulgita y de un polvo mineral micronizados permitiría estabilizar dicha suspensión de polisacárido al menos en un cierto intervalo de temperatura.

5 Para ello, el agente de retención de agua para composición cementosa según la invención se caracteriza por que se presenta en forma de una suspensión acuosa líquida de al menos un polisacárido con una concentración másica comprendida entre el 15 y el 30% en una solución acuosa de una sal de base fuerte, con la exclusión de sales de amonio, de fuerza iónica comprendida entre 1,25 mol/l y 15 mol/l, que presenta un pH superior a 9 y que contiene una atapulgita en forma micronizada y al menos un polvo mineral no filitoso, a continuación denominado filler, inerte químicamente en dicha suspensión acuosa, de granulometría comprendida entre 0,1 y 100 micrómetros, que confiere a dicha suspensión acuosa una estabilidad al menos en un intervalo de temperatura que va de 5°C a 30°C.

10 Así, una fuerte concentración másica en polisacárido permite una utilización de esta suspensión acuosa en numerosas situaciones y permite introducir una alta proporción en polisacárido sin aumentar el contenido en adyuvante (que no debe superar el 5% de la masa del cemento). Además, esta estabilidad sobre un intervalo de temperatura que va de al menos 5°C a 30°C permite su almacenamiento, transporte y aplicación en condiciones cementosas en la mayoría de las utilidades, en particular en obras.

15 El contenido másico en atapulgita de la suspensión acuosa está ventajosamente comprendido entre el 0,1% y el 5%, preferentemente entre el 0,2% y el 0,8%.

20 Entre las arcillas ensayadas, la atapulgita (o poligorskita) es un filosilicato que permite de manera sorprendente estabilizar la suspensión de polisacáridos según la invención frente a variaciones de temperatura (en particular entre 5 y 30°C).

Los ejemplos comparativos descritos más adelante en la descripción muestran que otras arcillas tales como la bentonita o la caolinita, a las mismas concentraciones, no son nada eficaces.

De manera ventajosa, el filler es un filler silíceo, preferentemente cristalino, de masa volúmica comprendida entre 2,60 y 2,80 g/ml. Puede tratarse por ejemplo de sílice micronizada.

25 Preferentemente, este filler presenta una curva granulométrica cuyo valor D50 está comprendido entre 1 y 12 micrómetros, preferentemente entre 2 y 8 micrómetros.

Su contenido másico está ventajosamente comprendido entre el 0,1 y el 5%, preferentemente entre el 0,35 y el 1,5% de dicha suspensión acuosa.

30 La concentración másica preferida en polisacárido(s) está comprendida entre el 18 y el 25% de dicha suspensión acuosa.

La suspensión acuosa se realiza mediante la preparación en primer lugar de la solución acuosa de fuerza iónica comprendida entre 1,25 mol/l y 15 mol/l, preferentemente comprendida entre 2,5 mol/l y 12,5 mol/l, y ventajosamente entre 5 y 10 mol/l.

35 La sal de base fuerte utilizada para preparar esta solución acuosa puede ser, por ejemplo K_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_2CO_3 , o NaH_2PO_4 . Se evita también en esta solución, si se desea aplicar dicha suspensión en el campo cementoso, la presencia de halogenuros, así como de sulfatos.

El polisacárido se presenta en forma de un polvo seco y su curva granulométrica en seco presenta un valor D50 comprendido entre 10 y 200 μm , preferentemente entre 50 y 150 μm .

40 De manera ventajosa, el polisacárido se selecciona entre una hidroxialquilcelulosa o un hidroxialquil-guar que comprende un grupo alquilo de C_2 a C_8 , o una mezcla de estos.

La hidroxialquilcelulosa se puede seleccionar entre una hidroxietilcelulosa (HEC), una metil-hidroxipropilcelulosa (MHPC), una hidroxietilcelulosa modificada hidrófoba (HM HEC), o una mezcla de estas.

45 En el campo cementoso, se comprobó que el agente de retención de agua en forma de una suspensión acuosa, tal como se ha descrito anteriormente, podía ser utilizado en unas composiciones cementosas para aumentar al mismo tiempo su viscosidad y su capacidad para retener el agua dentro de ella, incluso sin afectar a su extensión. En efecto, se ha constatado de manera sorprendente que en el caso, en particular, en el que el polisacárido utilizado es una hidroxialquilcelulosa, este no reduce la extensión de estas composiciones cementosas en las que está incorporado.

50 Así, la presente invención se refiere también a una composición cementosa a base de cemento y de agua, caracterizada por que contiene, como agente viscosante, una suspensión acuosa líquida tal como se ha mencionado anteriormente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 5% aproximadamente en peso de cemento, preferentemente entre el 0,1 y el 2% en peso de cemento.

La presente invención se ilustrará ahora con la ayuda de los ejemplos no limitativos siguientes:

Ejemplos:

Ejemplo 1 - comparativo

5 Se prepara una solución acuosa de carbonato de potasio (K_2CO_3) según una concentración másica de 32 g de K_2CO_3 en 100 g de agua. La fuerza iónica de esta solución es cercana a 7 mol/l.

Si se introduce un polisacárido tal como la hidroxietilcelulosa en esta solución, según unas fracciones másicas comprendidas entre el 18 y el 22% en peso, se constata que las partículas no se disuelven y que esta suspensión presenta una separación de fase en forma de formación de crema visible al final de 12h de almacenamiento. Esta formación de crema corresponde a aproximadamente 1/10 de la altura de la suspensión.

10 La masa volúmica de la solución está aquí a 20°C de 1,2296 g/ml. Para evitar esta tendencia al fenómeno de formación de crema, puede ser posible bien reducir la masa volúmica de la fase acuosa (solución de K_2CO_3), o bien aumentar la masa volúmica de la suspensión (partículas de HEC).

15 La primera solución es difícilmente realizable, por lo tanto se ha considerado actuar sobre la densidad de las partículas en suspensión cargándolas de una sustancia sólida que puede, por ejemplo, permanecer solidaria de las partículas de hidroxietilcelulosa hidratadas en suspensión.

Se comprueba que en el presente caso, las partículas secas de HEC presentan un D50 de 85 micrómetros. Se han considerado unos fillers silíceos con vistas a su estabilidad química frente a la solución de K_2CO_3 . Se han ensayado diferentes fillers de diferentes granulometrías, presentando estos fillers silíceos una densidad comprendida entre 2,6 y 2,7. Estos fillers son presentados en la tabla 1 siguiente.

20 Tabla 1 - granulometría de los fillers seleccionados

	> 5 μm	D50	D10	D90
Filler silíceo A	77%	11 μm	32 μm	3 μm
Filler silíceo B	57,4%	5,8 μm	13,7 μm	2,21 μm
Filler silíceo C	33,8%	3,6 μm	9,9 μm	1,54 μm
Filler silíceo D	13,7%	2,4 μm	5,7 μm	1,0 μm

Los efectos de estos diferentes fillers sobre la suspensión de referencia se presentan en la tabla 2 siguiente.

25 Los fillers se añadieron bajo agitación a la solución de K_2CO_3 antes de la adición del polisacárido hidroxietilcelulosa. Después de un tiempo de reposo de 12 horas, se observa (véase la tabla 2) que las suspensiones que contienen un filler B, C y D presentan una baja formación de crema, cuya fracción de la altura es inferior a 1/20, más baja que la suspensión de referencia, y que con el filler A.

Se eligió por lo tanto el filler B para seguir considerando que unos fillers de granulometría más fina y por lo tanto un nivel de trituración superior (es decir, un coste superior) no presentan ninguna ventaja significativa.

30 Para estas muestras, así como para los ensayos de los ejemplos siguientes, se utilizó el aparato denominado Turbiscan[®]. El Turbiscan[®] es un dispositivo cuyo funcionamiento se basa en la difusión de la luz. Un haz láser invierte una muestra en el interior de un tubo de ensayo. Según el tamaño, la concentración y el estado de superficie de las partículas, una fracción de la luz está transmitida en la misma dirección de incidencia y una fracción está retrodifundida en diferentes direcciones. Dos sensores miden la intensidad de la señal transmitida (ángulo de deflexión 0°) y de la señal retrodifundida (ángulo de deflexión igual a 135°). La fuente luminosa se desplaza sobre
35 toda la altura de la muestra, poniendo así en evidencia las eventuales diferencias de composición y en particular una separación de fases (variaciones bruscas de las señales de luz transmitida o retrodifundida en función de la altura). Las fracciones de intensidad transmitidas y retrodifundidas pueden entonces ser representadas en función de la altura de la muestra. De estos gráficos se deducen las alturas de cada una de las fases que permiten cuantificar la separación de fases.

40 En los ejemplos siguientes, la estabilidad a 12h expresa el valor redondeado y la medición Turbiscan[®] 12 horas el valor más preciso en %, de la fracción de la altura de la fase separada: una fracción positiva representa un fenómeno de formación de crema, una fracción negativa representa un fenómeno de decantación.

Tabla 2 - Comparación del efecto de diferentes fillers en la fórmula de referencia

	Sin filler	Filler A	Filler B	Filler C	Filler D
K ₂ CO ₃	32 g				
Agua	100 g				
HEC	37,22 g				
Filler estabilizador	-	1,7 g	1,7 g	1,7 g	1,7 g
Conc. Sol. Salina	32 g/100 ml				
Frac. Más. HEC	22%	22%	22%	22%	22%
ρ _{sol} a 20°C	1,2296 g/ml				
Estabilidad a 12h	Formación de crema				
Altura de fracción	< 1/10	< 1/10	< 1/20	< 1/20	< 1/20
Medición Turbiscan 12h	7,82%	6,96%	3,12%	3,22%	3,05%

Ejemplo 2 - Comparativo

5 A fin de verificar si la variación de una dosificación de filler permitía lastrar suficientemente las partículas hidratadas de hidroxietilcelulosa, se han ensayado diferentes concentraciones. Estaban comprendidas entre el 1 y el 2% en peso. Los resultados se presentan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3 - Variación de la dosificación de filler B (1% - 2%)

	Sin filler	1%	1,2%	1,4%	1,6%	1,8%	2%
K ₂ CO ₃	32 g						
Agua	100 g						
HEC	37,22 g						
Filler estabilizador	-	1,70 g	2,059 g	2,405 g	2,75 g	3,097 g	3,46 g
Conc. Sol. Salina	32 g/100 ml						
Frac. Más. HEC	22%	22%	22%	22%	22%	22%	22%
ρ _{sol} a 20°C	1,2296 g/ml						
Medición Turbiscan 12h	7,82%	3,12%	< 0,1%	< 0,1%	-1,7% dec.	-2,69% dec.	-3,5% dec.
dec. = decantación							

10 Se observa que las concentraciones del 1,2% y del 1,4% presentan, después de 12 horas, un fenómeno de formación de crema limitado. Anteriormente, las concentraciones superiores o iguales al 1,6% en filler favorecen una decantación.

La estabilidad en temperatura de la suspensión a 1,2% másico en filler se evaluó entre 5 y 35°C (véase la tabla 4). El protocolo utilizado para controlar esta estabilidad en temperatura es el siguiente:

15 Se prepara una cantidad de aproximadamente 500 ml de suspensión, y después se fracciona en seis muestras que son expuestas a unas temperaturas diferentes (respectivamente 5, 10, 15, 20, 25 y 35°C) durante 12 horas. Estas muestras son después sometidas a una medición de fracción de la luz según el método del Turbiscan® (descrito en el ejemplo 1 anterior).

Después de volver a llevar las muestras a la temperatura de 20°C, se repiten las mediciones de estabilidad. Finalmente, las muestras son sometidas a una agitación y se someten de nuevo a una medición a 20°C a fin de detectar una eventual irreversibilidad de las transformaciones intervenidas con la temperatura.

- 5 Después de volver a 20°C, las muestras con filler expuestas previamente a 5 y 10°C presentan una formación de crema importante. Para las muestras a 25°C, se observa una separación de fase intermedia. Se constata por lo tanto que estas suspensiones de hidroxietilcelulosa con filler no son estables en función de la temperatura, lo que puede presentar unos inconvenientes, en particular durante su almacenamiento.

Tabla 4 - Estabilidad en temperatura de la fórmula de referencia con filler (1,2%)

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Después de 12h	-1% (dec.)	< 0,1%	-5,5% (dec.)	< 0,1%	< 0,1%*	< 0,1%
Después de volver a 20°C	4,44%	2%	< 0,1%	-	< 0,1%*	< 0,1%
* separación de fases intermedia						

10 Ejemplo 3

En la formulación de referencia que contiene el 1,2% másico de filler B se introdujo, por lo tanto, en forma seca, el 0,5% másico de atapulgita (comercializada bajo el nombre de Attagel 50 - partículas de 0,1 µm y de densidad 2,4). La composición de la suspensión se presenta en la tabla 5.

- 15 Se efectuaron los ensayos de estabilidad a la temperatura, y se comprobó que estos son muy satisfactorios, como se puede ver en la tabla 6.

La estabilidad de estas suspensiones está claramente mejorada, gracias a la presencia de este filler y de atapulgita.

Tabla 5 - Formación de referencia con filler (1,2%) y atapulgita (0,5%)

Componente	Masa, g (%)
K ₂ CO ₃	32 g
Agua	100 g
Hidroxietilcelulosa	37,23 g (22%)
Filler B	2,059 g (1,2%)
Atapulgita	0,865 g (0,5%)
Estabilidad a 12h	< 0,1%

Tabla 6 - Estabilidad a la temperatura de la fórmula de referencia con filler al 1,2% y atapulgita al 0,5%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-0,5%	-1,2%
Después de volver a 20°C	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-	-0,2%	-0,9%

20

Ejemplo 4

Se ensayaron diferentes concentraciones en atapulgita. Estas se presentan en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7 - Formulación de referencia con filler (1,2%) y atapulgita en cantidades variables

Componente	Masa (g)				
	32 g	32 g	32 g	32 g	32 g
K ₂ CO ₃	32 g	32 g	32 g	32 g	32 g
Agua	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Hidroxietilcelulosa (22%)	37,23 g	37,23 g	37,23 g	37,23 g	37,23 g

ES 2 474 093 T3

Filler B (1,2%)	2,059 g				
Atapulgita	-	0,173 g	0,346 g	0,865 g	1,384 g
% másico	0%	0,1%	0,2%	0,5%	0,8%

Se ensayaron las estabilidades a la temperatura de estas diferentes suspensiones y se presentan en la tabla 8 siguiente.

Tabla 8 - Estabilidad a la temperatura de la fórmula de referencia con filler al 1,2% y atapulgita variable

5

Sin atapulgita

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	-1,00%	< 0,1%	-5,50%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
Después de volver a 20°C	4,44%	2,00%	0,10%	-	0,10%	0,10%

Atapulgita al 0,1%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	-1,00%	< 0,1%	-1,83%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
Después de volver a 20°C	2,82%	1,83%	-2,65%	-	< 0,1%	0,10%

Atapulgita al 0,2%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	-1,00%	< 0,1%	0,2%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
Después de volver a 20°C	-1,3%	0,2%	0,32%	-	< 0,1%	0,10%

Atapulgita al 0,5%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12 h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-0,5%	-1,2%
Después de volver a 20°C	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-	-0,2%	-0,9%

Atapulgita al 0,8%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	0,91%	0,25%	< 0,1%	< 0,1%	-0,7%	-1,3%
Después de volver a 20°C	0,65%	< 0,1%	< 0,1%	-	-0,25%	-0,7%

10

Los resultados de estabilidad a la temperatura mejoran claramente en presencia de atapulgita y más particularmente a partir de un contenido másico del 0,2% de atapulgita en la suspensión acuosa.

Ejemplo 5 - Comparativo

15

En las mismas condiciones de realización, si se mantiene una concentración en atapulgita del 0,5% y se omite el filler, los resultados son muy mediocres. Se constata a las 24 horas una formación de crema importante que presenta el 6% de la altura de la muestra (véase tabla 9).

Esto confirma que la combinación de filler y de atapulgita es esencial, la presencia combinada de atapulgita y de filler confiere una sinergia en la estabilidad a la temperatura de la suspensión acuosa de polisacárido.

Tabla 9 - Formulación de referencia con atapulgita y sin filler

Componente	Masa, g (%)
K ₂ CO ₃	32 g
Agua	100 g
Hidroxietilcelulosa	37,23 g (22%)
Filler B	-
Atapulgita	0,865 g (0,5%)
Estabilidad a las 24h	6%

Ejemplo 6 - Ensayos con diferentes polisacáridos

5 Se ensayaron diferentes polisacáridos, todos a unas concentraciones másicas del 22% de la suspensión acuosa. Se trata de:

10 - la hidroxietilcelulosa (HEC): derivado celulósico (éter celulósico) preparado a partir de un polisacárido natural modificado, cuya cadena principal es la celulosa (β -D-glucosa) eterificada por medio de una base fuerte y de óxido de etileno para obtener la hidroxietilcelulosa con un número de mol de sustituyente (MS) por unidad de β -D-glucosa de 2,5 (comercializada bajo el nombre de NATROSOL GXR, que presenta un grado de polimerización cercano a 1000).

- la hidroxietilcelulosa con alto grado de polimerización HEC (HDP) (comercializada bajo el nombre de NATROSOL 250 HHXR): se trata de la misma molécula que la hidroxietilcelulosa descrita antes, con un grado de polimerización superior comprendido entre 30.000 y 100.000 aproximadamente.

15 - la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC): este derivado celulósico presenta dos tipos de sustituyentes a nivel de los grupos OH de la celulosa, a saber unos grupos metoxilos (-O-CH₃) y de hidroxipropilo (-O-CH₂-CH(OH)-CH₃). El grado de sustitución de los metoxilos está comprendido entre 1,17 y 2,33 y el grado de sustitución de los hidroxipropilo está comprendido entre 0,05 y 0,8. El grado de polimerización de la unidad celulósica está comprendido entre 220 y 300, lo que confiere a la molécula una masa molar media comprendida entre 40.000 y 50.000. Este polisacárido está comercializado bajo el nombre de CULMINAL MHPC 500-PF.

20 - la hidroxietilcelulosa modificada hidrófoba (HMHEC): este derivado celulósico presenta dos tipos de sustituyentes a nivel de los grupos OH de la molécula de glucosa, a saber unos hidroxietilos (-O-CH₂-CH₂-OH) y unos grupos alquilo con un número de carbonos comprendido entre 8 y 25, y está comercializada bajo el nombre de NEXTON D2500W. El número de moles de sustituyentes por unidad β -D-glucosídica es cercano a 2,5.

25 - el hydroxypropyl-guar (HPG): este polisacárido presenta una cadena principal constituida por una sucesión de residuos de manosas (β -1 \rightarrow 4)-D-manopiranosas con un grupo lateral (1 \rightarrow 6) constituido por un residuo de galactosa (con una relación manosa/galactosa comprendida entre 1,5 y 2); en lugar de ciertos grupos -OH de la molécula natural, están presentes unos grupos hidroxipropilos (introducidos por eterificación). La molécula está comercializada por la compañía LAMBERTI bajo el nombre de ESACOL HS30.

30 Se ensayaron todos estos polisacáridos en unas condiciones idénticas, a saber 22% másico en la suspensión acuosa en presencia de filler al 0,4% o al 1,2% y de atapulgita al 0,5% (véase tabla 10). El conjunto de las suspensiones que contienen estos polisacáridos presentó unos rendimientos interesantes frente a la estabilidad a la temperatura (véanse los resultados agrupados en la tabla 11).

Tabla 10

Componente	Masa (g) (%)				
	K ₂ CO ₃	32	32	32	32
Agua	100	100	100	100	100
Polisacárido	HEC	HEC (HDP)	MHPC	HMHEC	HPG
	37,23 (22%)	37,23 (22%)	37,23 (22%)	37,23 (22%)	37,23 (22%)

ES 2 474 093 T3

Filler B	0,686 (0,4%)	2,059 (1,2%)	0,686 (0,4%)	0,686 (0,4%)	0,686 (0,4%)
Atapulgita	0,865 (0,5%)	0,865 (0,5%)	0,865 (0,5%)	0,865 (0,5%)	0,865 (0,5%)
Estabilidad a 12h	< 0,1%	< 0,05%	< 0,1%	< 0,1%	2,08%

Leyenda:

HEC = hidroxietilcelulosa (NATROSOL 250 GXR)

HEC (HDP) = hidroxietilcelulosa con alto grado de polimerización (NATROSOL 250 HHXR)

5 MHPC = metil-hidroxi-propilcelulosa (CULMINAL MHPC 500-PF)

HMHEC = hidroxietilcelulosa modificada hidrófoba (NEXTON D2500W)

HPG = Hidroxipropilguar (ESACOL HS30)

Tabla 11 - Estabilidad a la temperatura de las suspensiones de los diferentes polisacáridos de la tabla 10

		5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
HEC (HDP)	Reposo 12h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-0,13%
	Después de volver a 20°C	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-	< 0,1%	-0,2%
MHPC	Reposo 12h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
	Después de volver a 20°C	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-	< 0,1%	< 0,1%
HMHEC	Reposo 12h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
	Después de volver a 20°C	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	-	< 0,1%	< 0,1%
HPG	Repos 12h	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	3,59%	-
	Después de volver a 20°C	4,35%	3,38%	1,96%	-	2,40%	-

10 A título de comparación, se han ensayado otros polisacáridos que comprenden en las cadenas glucosídicas, unos grupos acilo, tales como por ejemplo la goma Gellan (no deacilada) o la carboxymetilcelulosa (CMC). Las mezclas de estos polisacáridos con la solución acuosa de K_2CO_3 son imposibles, desarrollándose los flóculos muy rápidamente y conduciendo a una mezcla pastosa prácticamente sólida.

Se realizaron unas observaciones similares con la goma xantana que posee también unos grupos acilo.

15 Ejemplo 7 - Comparativo

Se ensayó la bentonita en sustitución de la atapulgita.

Si se compara el resultado obtenido en el ejemplo 3 en las mismas condiciones, la bentonita no permite una estabilidad a las 24 horas: se constata un importante fenómeno de formación de crema y todas las muestras presentan un desfase con valor negativo, es decir una decantación durante unos ensayos de estabilidad a la

20 temperatura (véase tabla 13).

Tabla 12 - Formulación de referencia con filler (1,2%) y bentonita (0,5%)

Componente	Masa, g (% másico)
K_2CO_3	32 g
Agua	100 g
Hidroxietilcelulosa	37,23 g (22%)
Filler B	2,059 g (1,2%)
Bentonita	0,865 g (0,5%)

Estabilidad a las 24h	9%
-----------------------	----

Tabla 13 - Estabilidad a la temperatura de la fórmula de referencia con filler al 1,2% y bentonita al 0,5%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	< 0,1%	-3,87%	-7,84%	-9%	-	-14,1%
Después de volver a 20°C	-2,3%	-9,6%	-13,3%	-	-	-14,2%

Ejemplo 8 - Comparativo

- 5 Los ensayos con otra arcilla, la caolinita, muestran unos comportamientos idénticos a los observados con la bentonita con una agravación. Las suspensiones son muy inestables, se observa una decantación a las 24 horas así como durante diferentes ensayos a diferentes temperaturas (véase tabla 15).

Tabla 14 - Formulación de referencia con filler (1,2%) y caolinita (0,5%)

Componente	Masa, g (% másico)
K ₂ CO ₃	32 g
Agua	100 g
Hidroxietilcelulosa	37,23 g (22%)
Filler B	2,059 g (1,2%)
Caolinita	0,865 g (0,5%)
Estabilidad a las 24h	-19,08%

- 10 Tabla 15 - Estabilidad a temperatura de la fórmula de referencia con filler al 1,2% y caolinita al 0,5%

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	35°C
Reposo 12h	-18,3%	-20,06%	-13,5%	-19,08%	-	-32,1%
Después de volver a 20°C	-15,0%	-26,2%	-19,5%	-	-	28,1%

Ejemplo 9 (comparativo): Ausencia de sal

- 15 A título de comparación, se ensayaron unas suspensiones acuosas de polisacáridos en ausencia de sal K₂CO₃ con los mismos polisacáridos y en las mismas condiciones que para el ejemplo 6. Resultó imposible, para todos los polisacáridos, realizar una suspensión acuosa, debido a la formación, en todos los casos, de flóculos importantes.

Ejemplo 10 - Agente de retención de agua para composición cementosa

A - Método de medición de la retención de agua

Para medir la capacidad de un mortero para retener el agua cuando está en contacto con un medio absorbente, se desarrolló un método de medición específico.

- 20 El poder de retención de agua del mortero se evalúa con la ayuda de una filtración por depresión. El protocolo es el siguiente:

a. preparación del mortero: la fracción másica inicial en agua de cada composición de mortero se expresa mediante $f_{\text{agua}} = (\text{masa de agua de la mezcla})/(\text{masa total de mortero})$

- 25 b. una masa definida de mortero m_{mortero} es depositada sobre un filtro de papel de un embudo a vacío de tipo Büchner, el mortero en el interior del embudo contiene así una masa de agua igual a $W = m_{\text{mortero}} \cdot f_{\text{agua}}$.

c. el embudo Büchner se coloca en un matraz a vacío unido a una bomba de membrana imponiendo un vacío de 200 mbar durante 3 minutos, lo que permite la extracción de una parte del agua contenida en el mortero.

d. el peso del matraz a vacío después de la extracción permite después determinar la masa de agua extraída por filtración w .

La retención de agua, R de un mortero, se define entonces como $R = (W - w/W)100$, con:

R : retención de agua, en porcentaje;

5 W : masa de agua en el mortero antes de la filtración ($W = m_{\text{mortero}} \cdot f_{\text{agua}}$), en gramos;

w : masa líquida recuperada después de la filtración, en gramos.

La precisión de la medición se estima al 5% (incertidumbre relativa).

B. Medición de la extensión

10 Además de la retención de agua, es habitual evaluar también la extensión (E , milímetros) del mortero. Esta medición clásica (medición según el protocolo MBE* implantado por el CTG) consiste en llenar un molde de forma troncocónica con el mortero que se desea caracterizar. El molde se levanta después y el diámetro de su huella se coge como valor de extensión del mortero.

C. Adyuvante en composición cementosa en forma de mortero

El objetivo a alcanzar era aquí mejorar la capacidad de retención de agua sin afectar a la extensión del mortero.

15 El adyuvante según la invención que se ensayó está en forma de una suspensión acuosa estable de polisacárido presentada en el ejemplo 3 y denominada a continuación RETEXP, y se comparó con un agente de retención de agua del comercio (BASF, STARSOLITE).

Los ensayos se realizaron sobre una pasta de cemento compuesta de:

- 680 g de cemento,

20 - 1350 g de arena MBE*,

- 303 g de agua,

- 8,16 g de superplastificante (CIMFLUID ADAGIO 4019), es decir el 1,2% de la masa de cemento,

25 (* el método del mortero de hormigón equivalente (MBE). Una nueva herramienta de ayuda para la formulación de los hormigones con adyuvante. A. Schwatzenhuber, C. Catherine, Materials and structures, Vol. 33, octubre de 2000, p. 475-482).

Además de los dos adyuvantes mencionados anteriormente, se ensayaron algunos componentes de la suspensión acuosa RETEXP, a saber la hidroxietilcelulosa HEC, la sal K_2CO_3 y la atapulgita en cantidades iguales a las de su presencia en el RETEXP. Los resultados son agrupados en la tabla 16.

Tabla 16 - Medición de la extensión y de la retención de agua

Adyuvante	% másico con respecto al cemento	Extensión (mm)	Retención de agua (%)
Ninguno	-	345	64
BASF STARSOLITE (polvo)	0,35	340	85
RETEXP (líquido) (ej. 3)	0,35	363	84
HEC (polvo)	0,075	362	83
K_2CO_3 (polvo)	0,065	340	65
Atapulgita (polvo)	0,0018	345	64

30 Se constata que la adición del adyuvante de retención de agua según la invención RETEXP permite obtener unas retenciones de agua del mismo orden de tamaño que las del producto comercial BASF, pero con la ventaja de una extensión superior de este último, así como el de la referencia sin adyuvante.

35 El adyuvante (RETEXP), según la presente invención, presenta la enorme ventaja de ser introducido en forma líquida, por lo tanto permitiendo una dosificación y una dispersión fáciles en la composición cementosa.

Además, si se miran los valores de extensión, el K_2CO_3 solo y la atapulgita sola no tienen influencia sobre la extensión. Por lo tanto no son el origen de las propiedades constatadas, es más bien la presencia del polisacárido lo que permite el sorprendente aumento de la extensión, a pesar de una retención de agua aumentada.

Ejemplo 11 - Extensión y viscosidad de hormigón autonivelante

5 Se ha constatado asimismo que la suspensión acuosa según la invención RETEXP permite conferir a una composición cementosa de tipo hormigón autonivelante, unas propiedades adecuadas al mismo tiempo de extensión pero también de viscosidad y de aptitud al paso (passing ability), así como unas resistencias a la segregación.

Para ello, se ha realizado una composición de hormigón tal como se presenta en la tabla 17 con diferentes adyuvantes:

- 10 - bien sin otro adyuvante además del superplastificante: hormigón de referencia con filler,
 - o bien en presencia al mismo tiempo de un agente viscosante y de un agente de umbral, es decir un hormigón sin filler (columna 2), conforme a la solicitud de patente FR 07/05568 del mismo solicitante,
 - o bien con un hormigón sin filler con un volumen de pasta reducido con sólo un único agente viscosante,
 15 - o bien un hormigón sin filler con sólo el adyuvante líquido RETEXP (columna de la derecha) según la presente invención, también con un volumen de pasta cementosa reducido.

Se midieron los parámetros siguientes:

- la extensión según la norma NF EN 12350-2 a diferentes intervalos de tiempo a partir de la mezcla t_0 hasta $t_{120 \text{ min}}$,
 - el ensayo con V funnel a t_0 y $t_{60 \text{ min}}$ que permite al mismo tiempo ensayar la viscosidad y la aptitud al relleno de un hormigón autonivelante. Un embudo en forma de V se rellena con hormigón fresco y se mide el tiempo necesario (en segundos) del hormigón para salir de este embudo. El valor obtenido mide el tiempo de flujo del embudo en V. Este ensayo se describe en detalle en el documento *The European Guidelines for Self Compacting Concrete* (mayo de 2005 Self Compacting Concrete European Project Group - S.C.C.E.P.G.);
 20 - el ensayo de la L-box (descrito en el mismo documento) que consiste en dejar fluir un volumen medido de hormigón fresco horizontalmente a través de los espacios dispuestos entre unos barrotes verticales. El hormigón se introduce en la parte vertical de un artesón en forma de L y fluye en la parte horizontal, y se mide la altura escurrida en esta parte en el extremo de la rama horizontal de la L del artesón. La medición presentada en la tabla 17 expresa la "passing ability" y es igual a la relación de la altura del hormigón en el extremo de la parte horizontal del artesón sobre la altura del hormigón que se queda en la porción vertical del artesón;
 25 - la estabilidad al tamizado (método de medición presentado en el mismo documento), el resultado indica el porcentaje de hormigón que pasa a través de un tamiz durante un tiempo dado;
 30 - la resistencia a la compresión se mide a los 7 días y a los 28 días.

Los resultados presentados en la tabla 17 muestran que la formulación del hormigón autonivelante con el adyuvante RETEXP presenta, con un volumen de pasta reducido, una mejor extensión de $t=30$ minutos hasta $t=120$ minutos, una mejor solubilidad al tamizado, con respecto a la formulación con 110 kg/m^3 de filler, que presenta una "sobre-resistencia" a la compresión a los 28 días.

Tabla 17

Constituyentes (Kg/m ³) peso/cemento	(%)	Hormigón de referencia con filler	Hormigón sin filler $V_p = 370 \text{ L}$	Hormigón sin filler a $V_p = 350 \text{ L}$	Hormigón sin filler a $V_p = 350 \text{ L}$ adyuvante líquido
Cemento		320	372	350	350
Agua eficaz		200	227	213	213
Filler		110	0	0	0
Arena (0/4 mm)		876	876	904	904
Gravilla (4/14 mm)		709	709	732	732
Superplastificante		3,13 (0,95%)	2,70 (0,73%)	3,01 (0,86%)	3,01 (0,86%)
Agente "viscosante"*		0	0,84 (0,225%)	0,63 (0,18%)	3,15 (líqu.) 0,9%
Agente "de umbral"***		0	0,093 (0,025%)		

ES 2 474 093 T3

Volumen de pasta	370 l	370 l	350 l	350 l
Extensión				
A t ₀	665 mm	665 mm	610 mm	600 mm
A t _{30 min}	650 mm	650 mm	670 mm	680 mm
A t _{45 min}	605 mm	-	-	-
A t _{60 min}	595 mm	690 mm	680 mm	660 mm
A t _{90 min}	-	685 mm	660 mm	650 mm
A t _{120 min}	410 mm)	680 mm	630 mm	600 mm
Vfunnel a t ₀	3,6 s	2,8 s	2,6 s	3,2 s
Vfunnel a t _{60 min}	-	-	3,3 s (t ₁₂₀)	2,9 s
L-box	0,9	0,89	0,9	0,89
Estabilidad al tamiz	17%	16%	6%	8%
Resistencia a la compresión				
7 días	34,5 MPa	22,3 MPa	24,3 MPa	30,5 MPa
28 días	41,2 MPa	33,5 MPa	35,8 MPa	36,7 MPa
* El agente "viscosante" es el NATROSOL 250 GXR (HEC)				
** El agente "de umbral" es el ESACOL MX 144 (hidroxipropilguar)				

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de retención para composición cementosa, caracterizado por que se presenta en forma de una suspensión acuosa líquida de al menos un polisacárido a una concentración comprendida entre el 15 y el 30% en una solución acuosa de una sal de base fuerte, con la exclusión de sales de amonio, de fuerza iónica comprendida entre 1,25 mol/l y 15 mol/l, que presenta un pH superior a 9, y que contiene una atapulgita en forma micronizada y al menos un polvo mineral no filitoso, denominada a continuación filler, inerte químicamente en dicha suspensión acuosa, de granulometría comprendida entre 0,1 y 100 micrómetros, que confiere a dicha suspensión acuosa una estabilidad al menos en un intervalo de temperatura que va de 5 a 30°C.
- 10 2. Agente de retención de agua según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido másico en atapulgita de la suspensión acuosa está comprendido entre el 0,1% y el 5%, preferentemente entre el 0,2% y el 0,8%.
3. Agente de retención de agua según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la solución acuosa presenta una fuerza iónica comprendida entre 2,5 mol/l y 12,5 mol/l.
4. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el filler es un filler silíceo, preferentemente cristalino, de masa volúmica comprendida entre 2,60 y 2,80 g/ml.
- 15 5. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el filler presenta una curva granulométrica cuyo valor D50 está comprendido entre 1 y 12 micrómetros, preferentemente entre 2 y 8 micrómetros.
- 20 6. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido másico en filler está comprendido entre el 0,1 y el 5%, preferentemente entre el 0,35 y el 1,5% de dicha suspensión acuosa.
7. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración másica en polisacárido(s) está comprendida entre el 18 y el 25% de dicha suspensión acuosa.
8. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polisacárido presenta, en seco, una curva granulométrica cuyo valor D50 está comprendido entre 10 y 200 μm , preferentemente entre 50 y 150 μm .
- 25 9. Agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polisacárido es una hidroxialquilcelulosa o una hidroxialquilguar que comprende un grupo alquilo de C₂ a C₈, o una mezcla de estos.
- 30 10. Agente de retención de agua según la reivindicación 9, caracterizado por que la hidroxialquilcelulosa se selecciona entre una hidroxietilcelulosa (HEC), una metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), una hidroxietilcelulosa modificada hidrófoba (HM HEC), o una mezcla de estas.
11. Utilización del agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en composiciones cementosas para aumentar al mismo tiempo su viscosidad y su capacidad para retener el agua dentro de ellas.
- 35 12. Utilización del agente de retención de agua según la reivindicación 10, en composiciones cementosas para aumentar al mismo tiempo su viscosidad y su capacidad a retener el agua dentro de ellas sin afectar a su extensión.
- 40 13. Composición cementosa a base de cemento y de agua, caracterizada por que contiene un agente de retención de agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 5% en peso de cemento.