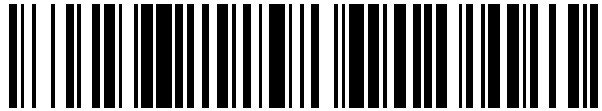


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 721**

51 Int. Cl.:

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 14/10 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2011 E 11719311 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2552850**

54 Título: **Mezcla fluidizante para composición hidráulica**

30 Prioridad:

02.04.2010 FR 1052501

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

12.08.2014

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**VILLARD, EMMANUEL;
MOSQUET, MARTIN;
RINALDI, DAVID;
NARANJO, HORACIO y
LAYE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 484 721 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla fluidizante para composición hidráulica

La presente invención se refiere a una mezcla fluidizante para composiciones que comprenden un aglomerante hidráulico, por ejemplo hormigón.

5 Cuando los componentes del hormigón, aglomerante hidráulico, granulados finos y gruesos se amasan con el agua, se obtiene una composición que fragua y endurece a consecuencia de reacciones y procesos de hidratación, y que después del endurecimiento conserva su resistencia y su estabilidad incluso bajo el agua. Antes del fraguado, el hormigón se puede trabajar durante un tiempo limitado, denominado generalmente ventana de operatividad. La ventana de operatividad se puede definir como que es el tiempo durante el cual la extensión o el asentamiento de la composición de cemento es superior a un valor dado.

10 Una dificultad a tener en cuenta durante la ejecución de un hormigón corresponde a la cantidad de agua de amasado a utilizar. En efecto, la cantidad de agua de amasado debe ser suficiente para poder trabajar convenientemente el hormigón. Sin embargo, un aumento de la cantidad de agua de amasado tiende a reducir la resistencia a la compresión del hormigón obtenido después del endurecimiento.

15 Para obtener un hormigón que tenga una fluidez satisfactoria durante la ventana de operatividad sin utilizar una cantidad excesiva de agua, el hormigón puede comprender una mezcla de varios adyuvantes denominados fluidizantes, reductores de agua, plastificantes o superplastificantes.

20 Puede ser difícil fabricar composiciones hidráulicas que tengan propiedades constantes. La cantidad de las materias primas es frecuentemente el origen de estas variaciones. En particular, se ha constatado que las impurezas, por ejemplo las arcillas, contenidas en las arenas y/o las adiciones minerales pueden generar fluctuaciones de propiedades de las composiciones hidráulicas, especialmente una disminución de la ventana de operatividad de las composiciones hidráulicas.

25 La presente invención se refiere a una mezcla fluidizante para la preparación de una composición hidráulica que es útil para reducir los efectos indeseables ligados a la presencia de impurezas nocivas en la composición hidráulica, por ejemplo las arcillas.

A este fin, la presente invención propone una mezcla para composición hidráulica que comprende:

- un agente de inertización adaptado para neutralizar al menos parcialmente los efectos nocivos de impurezas de la composición hidráulica sobre la operatividad de la composición hidráulica;
- un primer superplastificante diferente del agente de inertización; y
- 30 - un segundo superplastificante diferente del primer superplastificante y del agente de inertización, y que tiene una acción fluidizante máxima a 20°C, que se produce después de la acción fluidizante máxima a 20°C del primer superplastificante.

35 La presente invención permite ventajosamente la fabricación de composiciones hidráulicas fáciles de utilizar. Estas composiciones hidráulicas tienen una reología adaptada, correspondiente preferentemente a una duración de operatividad (después del amasado) de cómo mínimo una hora.

Además, la mezcla fluidizante se puede realizar a un bajo coste, puesto que el coste de un agente de inertización es generalmente inferior al coste de un superplastificante.

40 Además, el agente de inertización se puede elegir ventajosamente por no tener poca acción fluidizante o no tener acción fluidizante, de forma que cada componente de la mezcla ejerza esencialmente una sola función (función de inertización para el agente de inertización y función fluidizante para los primero y segundo superplastificantes). Así, se facilita la determinación de las proporciones de cada componente de la mezcla.

Por último, la invención tiene la ventaja de que se puede emplear en una de las industrias del sector de la construcción, industria química (aditivos), en los mercados de la construcción (construcción, ingeniería civil, carreteras o plantas de prefabricación), en la industria del cemento o en plantas de hormigón.

45 Otras ventajas y características de la invención surgirán claramente en la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes, dados a título puramente ilustrativo y no limitativo.

50 Por la expresión "aglomerante hidráulico" se entiende según la presente invención cualquier compuesto que tiene la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene características mecánicas. El aglomerante hidráulico según la invención puede ser en particular un cemento, yeso o cal. Preferentemente, el aglomerante hidráulico según la invención comprende un cemento y adyuvantes.

5 Por la expresión “composición hidráulica” se entiende según la presente invención una mezcla de un aglomerante hidráulico con agua (denominada agua de amasado), eventualmente granulados, eventualmente adyuvantes y eventualmente adiciones minerales. Una composición hidráulica puede ser, por ejemplo, un hormigón de altas calidades, un hormigón de calidades muy altas, un hormigón autoemplazante, un hormigón autonivelante, un hormigón autocompactante, un hormigón con fibras, un hormigón listo para su uso o un hormigón coloreado. Por el término “hormigón” se entienden igualmente los hormigones que han sufrido una operación de acabado tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado o el hormigón pulido. Según esta definición se entiende igualmente el hormigón pretensado. El término “hormigón” comprende los morteros; en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de un aglomerante hidráulico, arena, agua, eventualmente adyuvantes y eventualmente adiciones minerales. El término “hormigón” según la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido. De preferencia, la composición hidráulica según la invención es una lechada de cemento, un mortero, un hormigón, una masa de yeso o una lechada de cal. Preferentemente, la composición hidráulica según la invención es una lechada de cemento, un mortero o un hormigón. La composición hidráulica según la invención se puede utilizar directamente en el sitio, en estado fresco o vertido en un encofrado adaptado a la aplicación apuntada, o en la planta de prefabricación, o como revestimiento sobre un soporte sólido.

Por la expresión “cemento Portland” se entiende según la invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma “Ciment” NF EN 197-1.

20 Por el término “fraguado” se entiende según la presente invención el paso a estado sólido de un aglomerante hidráulico por reacción química de hidratación. El fraguado va seguido generalmente por el periodo de endurecimiento.

Por el término “endurecimiento” se entiende según la presente invención la adquisición de las propiedades mecánicas de un aglomerante hidráulico, después del final del fraguado.

25 Por la expresión “elemento para el sector de la construcción” se entiende según la presente invención cualquier elemento constitutivo de una construcción como, por ejemplo, una solera, un capitel, un cimientó, un muro, un tabique, un techo, una viga, un plano de trabajo, un pilar, un macho de puente, un perpiaño, una canalización, un poste, una cornisa, un elemento de calzada (por ejemplo un bordillo de acera), una teja, un revestimiento por ejemplo de carretera), un revoque de junta (por ejemplo de pared), una placa de yeso, un elemento aislante (acústico y/o térmico).

30 Por el término “arcillas” se entienden según la presente invención silicatos de aluminio y/o de magnesio, especialmente filosilicatos de estructura en láminas, separadas típicamente por aproximadamente 7 a 14 Angström. Las arcillas que se encuentran frecuentemente en las arenas son por ejemplo la montmorillonita, illita, caolinita, moscovita y las cloritas. Las arcillas pueden ser de tipo 2 : 1, pero también de tipo 1 : 1 (caolinita) o 2 : 1 (cloritas).

35 Por el término “arcillas expansivas” se entiende según la presente invención las arcillas que poseen cationes en sus espacios inter-laminares, capaces de hidratarse en presencia de agua (vapor o líquida). Las arcillas expansivas, denominadas de manera general esmectitas, comprenden especialmente arcillas de tipo 2 : 1, por ejemplo la montmorillonita.

Por el término “arcillas no expansivas” se entiende según la presente invención las arcillas cuyo espacio inter-laminares no aumenta en presencia de agua. Las arcillas no expansivas, comprenden especialmente arcillas de tipo 1 : 1 (especialmente la caolinita) o de tipo 2 : 1 : 1, (especialmente las cloritas).

40 Por el término “inertización de la arcilla” se entiende según la presente invención la neutralización al menos parcial de los efectos nocivos debidos a la presencia de arcilla en una composición hidráulica, especialmente una composición hidráulica que contiene un superplastificante.

45 Por “enlace de hidrógeno” o “puente de hidrógeno” se entiende según la presente invención un enlace físico no covalente, de tipo dipolo-dipolo, de baja intensidad (veinte veces más débil que un enlace covalente clásico), que enlaza moléculas y que comprende un átomo de hidrógeno. Requiere un donante del enlace de hidrógeno y un receptor del enlace de hidrógeno. El donante es un compuesto ácido de hidrógeno, es decir que comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre) portador de un átomo de hidrógeno (por ejemplo en las aminas, los alcoholes o los tioles). El receptor está compuesto por al menos un heteroátomo (únicamente de nitrógeno, de oxígeno o de azufre) portador de dobletes libres.

50 Por “átomo capaz de formar un enlace de hidrógeno” se entiende según la presente invención un átomo de hidrógeno o un átomo electronegativo, por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre, de la molécula orgánica según la invención, capaz de formar al menos un enlace de hidrógeno.

55 Por la expresión “plastificante/reductor de agua” se entiende según la presente invención un adyuvante que, sin modificar la consistencia, permite reducir el contenido de agua de un hormigón dado, o que, sin modificar el contenido de agua, le aumenta el asentamiento/ la extensión, o que produce al mismo tiempo los dos efectos. La norma EN 934-2 prevé que la reducción de agua debe ser superior a 5%. Los reductores de agua pueden ser, por ejemplo, a base de ácidos lignosulfónicos, de ácidos hidroxicarboxílicos o de hidratos de carbono tratados.

Por la expresión “superplastificante” o “superfluidizante” o “superreductor de agua” se entiende según la presente invención un reductor de agua que permite reducir en más de 12% la cantidad de agua necesaria para la realización de un hormigón. Un superplastificante presenta una acción fluidizante, puesto que para una misma cantidad de agua, la operatividad del hormigón aumenta en presencia del superplastificante.

- 5 Por la expresión “superplastificante de eficacia inmediata” se entiende según la presente invención un superplastificante cuya acción fluidizante máxima a 20°C se obtiene generalmente en los quince primeros minutos siguientes al contacto inicial del superplastificante con el aglomerante hidráulico en las dosificaciones habituales.

10 Por la expresión “superplastificante de eficacia diferida” se entiende según la presente invención un superplastificante cuya acción fluidizante aumenta con el tiempo al menos en una parte de la ventana de operatividad buscada de la composición hidráulica, de manera que la acción fluidizante máxima a 20°C del superplastificante sea al menos más de quince minutos después del contacto inicial del superplastificante con el aglomerante hidráulico. La acción fluidizante del superplastificante de eficacia inmediata y del superplastificante de eficacia diferida se mide por una medida de la extensión y/o del asentamiento, por ejemplo según la norma EN 12350-2 “Ensayos para hormigón fresco – parte 2 : Ensayo de asentamiento”. La acción fluidizante del superplastificante es máxima cuando la extensión/el asentamiento medidos de la composición hidráulica que no comprende más que este superplastificante es máxima.

15 El aumento de la acción fluidizante del superplastificante se puede obtener por un aumento de la capacidad del superplastificante a ser adsorbido por los componentes minerales (especialmente los granos de cemento) de la composición hidráulica. A este fin, una posibilidad consiste en aumentar la densidad de cargas aniónicas del superplastificante. Un aumento de la densidad de cargas del superplastificante se puede obtener por dos fenómenos diferentes, que se pueden producir simultáneamente:

- el aumento del número de cargas portadas por el polímero, y
- la reducción del peso molecular del polímero.

20 La reducción del peso molecular del superplastificante se puede obtener previendo un superplastificante que comprende una cadena principal y cadenas pendientes (al menos tres) unidas a la cadena principal, y que se pueden separar de la cadena principal cuando el superplastificante esté en la composición hidráulica.

25 La separación de cadenas pendientes y/o el aumento del número de cargas portadas por el superplastificante se puede obtener previendo un superplastificante que comprende funciones químicas hidrolizables, las cuales, bajo el efecto de los iones hidróxido (OH⁻) en la composición hidráulica se pueden transformar para proporcionar funciones carboxilato COO⁻. Las funciones químicas hidrolizables son, por ejemplo los anhídridos, los ésteres y las amidas. Se denomina polímero hidrolizable un polímero que comprende funciones químicas hidrolizables en las condiciones de basicidad y en la ventana de operatividad de la composición hidráulica.

30 Las impurezas, por ejemplo las arcillas, contenidas en las arenas, y/o las adiciones minerales son conocidas por causar fluctuaciones de propiedades en las composiciones hidráulicas que comprenden solamente un superplastificante de eficacia inmediata de tipo policarboxilato de polióxido de alquileno. En particular, una caída del asentamiento inicial o de la extensión inicial se observa generalmente en relación a una composición hidráulica que no comprende impurezas.

35 Según el documento WO 98/58887, la adsorción del superplastificante de eficacia inmediata por arcillas expansivas de tipo 2 : 1 presentes en las arenas es el origen de esta baja eficacia. El documento WO 98/58887 prevé la utilización de agentes que modifican la actividad de la arcilla, por ejemplo disminuyendo su capacidad de adsorción o realizando una adsorción previa de la arcilla.

40 Los inventores han puesto de manifiesto que cuando una mezcla fluidizante que comprende un superplastificante de eficacia inmediata y un superplastificante de eficacia diferida se utiliza en una composición hidráulica que comprende impurezas, especialmente arcillas, se observa una reducción de la disminución del asentamiento/la extensión inicial. Por el contrario, el asentamiento/la extensión tiende a disminuir con el tiempo, contrariamente a lo que se ha observado en ausencia de impurezas. Se pueden utilizar de forma clásica agentes de inertización cuando se ha observado una disminución del asentamiento/la extensión inicial de una composición hidráulica que comprende un superplastificante de eficacia inmediata. Sin embargo, por numerosos ensayos, los inventores han puesto de manifiesto que, de manera sorprendente, la utilización de agentes de inertización permite evitar igualmente la disminución con el tiempo del asentamiento/la extensión de una composición hidráulica que comprende un superplastificante de eficacia inmediata y un superplastificante de eficacia diferida, para la cual es conveniente el asentamiento/la extensión inicial.

45 Una explicación posible sería que, cuando se utiliza una mezcla fluidizante que comprende un superplastificante de eficacia inmediata y un superplastificante de eficacia diferida, es el superplastificante de eficacia diferida el que sería adsorbido de forma privilegiada por las arcillas y no el superplastificante de eficacia inmediata. La ausencia de disminución o la débil disminución del asentamiento/la extensión inicial sería debida al hecho de que la concentración del superplastificante de eficacia inmediata no se ha modificado o solo un poco. Además, la

disminución indeseable del asentamiento/la extensión que se produce por consiguiente sería debida al hecho de que una parte del superplastificante de eficacia diferida es adsorbida por las impurezas. Los agentes de inertización se utilizan de forma clásica cuando se observa una disminución del asentamiento/la extensión inicial de una composición hidráulica que comprende un superplastificante de eficacia inmediata. Sin embargo, lo inventores han puesto de manifiesto que, de manera sorprendente, estos agentes de inertización permitían evitar igualmente la adsorción de los superplastificantes de eficacia diferida por las impurezas, aunque la estructura inicial de los superplastificantes de eficacia diferida fuera diferente de la de los superplastificantes de eficacia inmediata.

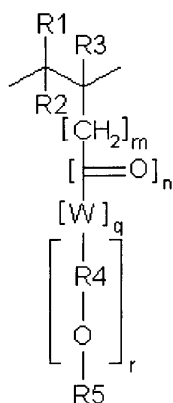
La presente invención se refiere igualmente a un aglomerante hidráulico que comprende una mezcla fluidizante tal como la definida anteriormente. La presente invención se refiere igualmente a una composición hidráulica que comprende un aglomerante hidráulico tal como el definido anteriormente, y granulados.

Superplastificante de eficacia inmediata o primer superplastificante

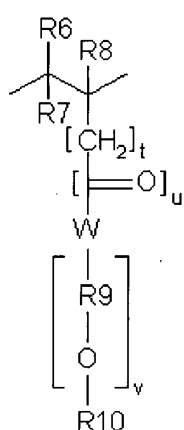
El primer superplastificante puede ser cualquier superplastificante de eficacia inmediata utilizado de forma clásica en la industria, por ejemplo los definidos en la norma europea EN 934-2.

Como primer superplastificante se podrán utilizar superplastificantes que sean de tipo polifosfonato poliox o polisulfonato poliox, o de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo (igualmente denominados policarboxilato poliox o PCP). Un ejemplo de primer superplastificante es el descrito en los documentos EP-A-537872, US20030127026 y US 20040149174.

Un ejemplo de primer plastificante corresponde a un copolímero que comprende al menos una unidad de fórmula (I)



y al menos una unidad de fórmula (II)



en donde R1, R2, R3, R6, R7 y R8, independientemente, son un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical aromático, o un radical -COOR11 con R11 que, independientemente, representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₄, un catión monovalente, divalente o trivalente o un grupo amonio;

R10 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₂₀ o un radical aromático;

R4 y R9, independientemente, son un radical alquilo lineal o ramificado de C₂ a C₂₀;

R5 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₂₀ o un grupo aniónico o catiónico, por ejemplo un grupo fosfonato, un grupo sulfonato, un grupo carboxilato, etc.;

W es un átomo de oxígeno o de nitrógeno o un radical NH;

m y t, independientemente, son números enteros comprendidos entre 0 a 2;

5 n y u, independientemente, son números enteros iguales a 0 ó 1;

q es un número entero igual a 0 ó 1;

r y v, independientemente, son números enteros comprendidos entre 0 a 500;

y la masa molar de dicho copolímero está comprendida entre 10.000 a 400.000 dalton.

10 Preferentemente, el radical R1 o R6 es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el radical R2 o R7 es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el radical R3 o R8 es un radical metilo o hidrógeno. Preferentemente, el radical R4 o R9 es un radical etilo.

Preferentemente, el copolímero utilizado según la invención, o una de sus sales, posee un número entero r de 1 a 300, preferentemente de 20 a 250, más preferentemente de 40 a 200, y aún más preferentemente de 40 a 150.

El superplastificante puede corresponder a una sal del copolímero definido anteriormente.

15 El copolímero puede comprender varias unidades diferentes según la fórmula (I) que tengan especialmente radicales R5 diferentes.

Un ejemplo de primer superplastificante es el obtenido por polimerización:

- de al menos un monómero iónico de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico, preferentemente carboxílico y ventajosamente de tipo (meta)acrílico; y

20 - de al menos un monómero de tipo (meta)acrilato de polioialquilénglicol (de C₁ a C₄), por ejemplo de tipo (meta)acrilato de polietilénglicol (PEG), cuyo peso molecular está comprendido, por ejemplo, entre 100 a 10.000, preferentemente entre 500 a 7.500 y ventajosamente entre 750 a 5.000.

La relación molar de primer monómero/segundo monómero puede variar mucho, por ejemplo de 90 : 10 a 45 : 55, preferentemente de 80 : 20 a 55 : 45.

25 Es posible utilizar uno o varios terceros monómero(s), por ejemplo aquellos elegidos de:

- (a) tipo acrilamida, por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, 2,2'-dimetilamino-(meta)acrilato o sus sales, 2,2'-dimetilaminoalquil-(meta)acrilato o sus sales con el grupo alquilo y, en particular, etilo y propilo, y generalmente cualquier monómero que comprenda una función de tipo amina o amida;

- (b) tipo hidrófugo, por ejemplo (meta)acrilato de alquilo de C₁ a C₁₈, en particular metilo o etilo.

30 La cantidad de este tercer monómero puede variar de 5 a 25% en moles del total de los monómeros.

El primer superplastificante se presenta bajo una forma que puede variar de la forma líquida a la forma sólida, pasando por la forma tipo cera.

35 La dosificación del primer superplastificante en relación con el aglomerante hidráulico varía en general de 0,1 a 5% en masa (porcentaje calculado a partir del extracto seco del primer superplastificante), preferentemente de 0,1 a 2% en masa en relación a la masa del aglomerante hidráulico. Cuando el primer superplastificante es líquido, la cantidad de primer plastificante es preferentemente de 1 a 10, preferentemente de 2 a 7 litros por metro cúbico de hormigón fresco.

40 El primer superplastificante puede corresponder a una mezcla de superplastificantes de eficacia inmediata, a una mezcla de al menos un superplastificante de eficacia inmediata y un plastificante, por ejemplo un lignosulfonato, o a una mezcla de al menos un superplastificante de eficacia inmediata y una molécula de tipo gluconato.

Superplastificante de eficacia diferida o segundo superplastificante

45 El segundo superplastificante es un superplastificante cuya acción fluidizante aumenta al menos temporalmente con el tiempo en condiciones de basicidad y en la ventana de operatividad de la composición hidráulica. Preferentemente, el segundo superplastificante no tiene inicialmente acción fluidizante, es decir que el asentamiento/la extensión inicial de la composición hidráulica (al menos de 5 minutos después de la mezcladura de los componentes de la composición hidráulica) no varía, cualquiera que sea la concentración del superplastificante de eficacia diferida.

Según un ejemplo de realización de la presente invención, la densidad de sitios de adsorción del segundo superplastificante aumenta en la ventana de operatividad de la composición hidráulica.

Según un ejemplo de realización de la presente invención, la anionicidad del segundo superplastificante aumenta en la composición hidráulica en la ventana de operatividad.

- 5 El segundo superplastificante puede comprender al menos un polímero hidrolizable en las condiciones de basicidad y en la ventana de operatividad de la composición hidráulica. En la composición hidráulica obtenida durante la fabricación de un hormigón según la invención, que tiene un pH básico, se producen reacciones de hidrólisis que provocan una modificación de la estructura del polímero hidrolizable y una modificación de las propiedades del polímero hidrolizable, particularmente un aumento de la acción fluidizante del polímero hidrolizable. Según un ejemplo de realización, el polímero hidrolizable es de tipo policarboxilato de polióxido de alquileno.

10 Ejemplos de superplastificantes de eficacia diferida se describen en los documentos EP 1 136 508, WO 2007/047407 y US 2009/0312460.

Un ejemplo de segundo superplastificante corresponde a un polímero que comprende al menos una unidad según la fórmula (I) y al menos una unidad según la fórmula (II).

- 15 En relación a la masa del aglomerante hidráulico final, la cantidad del segundo superplastificante varía de 0,01 a 1%, preferentemente de 0,05 a 0,5% en masa (porcentaje calculado a partir del extracto seco del segundo superplastificante) en relación a la masa del aglomerante hidráulico.

El segundo superplastificante puede corresponder a una mezcla de superplastificantes de eficacia diferida.

Agente de inertización

- 20 La mezcla para la composición hidráulica según la invención puede comprender al menos un agente de inertización. Según un ejemplo de realización, la mezcla para la composición hidráulica puede comprender un agente de inertización particularmente eficaz para inertizar las arcillas expansivas y un agente de inertización particularmente eficaz para inertizar las arcillas no expansivas.

- 25 Según un ejemplo de realización de la invención, el agente de inertización para arcillas expansivas es un polímero catiónico hidrosoluble que tiene una cationicidad superior a 0,5 meq/g, de preferencia superior a 1 meq/g, y más preferentemente superior a 2 meq/g.

Según un ejemplo de realización de la invención, el polímero catiónico tiene una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, de preferencia inferior a 0,8 dl/g y más preferentemente, inferior a 0,6 dl/g.

- 30 Los polímeros catiónicos pueden tener una estructura lineal, en forma de peine o ramificada. Preferentemente tienen una estructura lineal.

Los grupos catiónicos de los polímeros catiónicos pueden ser especialmente grupos fosfonio, piridinio, sulfonio y amina cuaternaria, siendo preferidos estos últimos. Estos grupos catiónicos pueden estar situados en la cadena principal del polímero catiónico o como grupo pendiente.

- 35 Los polímeros catiónicos corresponden, por ejemplo, a los polímeros catiónicos descritos en la solicitud de patente WO2006032785.

El polímero catiónico se puede obtener directamente por un procedimiento de polimerización conocido tal como la polimerización por radicales o la policondensación.

Se puede preparar igualmente por modificación post-sintética de un polímero, por ejemplo injertando grupos que portan al menos una función catiónica en una cadena polimérica que porta grupos reactivos apropiados.

- 40 La polimerización se realiza a partir de al menos de un monómero que porta un grupo catiónico o un precursor adaptado.

- 45 Los polímeros catiónicos obtenidos a partir de monómeros que portan grupos amina e imina son particularmente útiles. El nitrógeno se puede cuaternizar de manera conocida después de la polimerización, por ejemplo por alquilación con ayuda de un compuesto alquilante, por ejemplo por cloruro de metilo, o en medio ácido, por protonación.

Los polímeros catiónicos que contienen grupos catiónicos de amina cuaternaria son particularmente apropiados.

Entre los monómeros que portan ya una función amina cuaternaria catiónica, se pueden citar especialmente las sales de dialildialquilamonio, los (meta)acrilatos de dialquilaminoalquilo cuaternizados y las (meta)acrilamidas N-sustituidas con un dialquilaminoalquilo cuaternizado.

La polimerización se puede realizar con monómeros no iónicos, preferentemente de cadena corta, que comprenden 2 a 6 átomos de carbono. Monómeros aniónicos pueden estar igualmente presentes, puesto que no afectan a los grupos catiónicos.

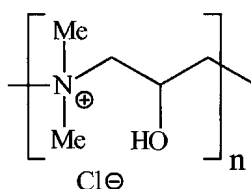
5 En el marco de la modificación de polímeros por injertos, se pueden citar, por ejemplo, los polímeros naturales injertados, por ejemplo los almidones catiónicos.

Ventajosamente, el polímero catiónico contiene grupos cuyo carácter catiónico no aparece más que en medio ácido. Los grupos aminas terciarias, catiónicos por protonación en medio ácido, son particularmente preferidos. La ausencia de carácter iónico en las composiciones hidráulicas de tipo hormigón o mortero, que presentan un pH alcalino, permite mejorar su robustez frente a otros compuestos iónicos, especialmente aniónicos.

10 A modo de ejemplo, se pueden citar los polímeros catiónicos de la familia de las polivinilaminas, los cuales se pueden obtener por polimerización de N-vinilformamida, seguida por una hidrólisis. Las polivinilaminas cuaternizadas se pueden preparar como se describe en la solicitud de patente US 5,292,441. Igualmente apropiados son los polímeros de tipo polietilénimina. Estos últimos se cuaternizan por protonación.

15 Especialmente preferidos son los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de epiclorhidrina con una mono- o di-alquilamina, especialmente la metilamina o dimetilamina. Su preparación se ha descrito, por ejemplo en las solicitudes de patente US 3,738,945 y US 3,725,312.

La unidad del polímero catiónico obtenido por policondensación de dimetilamina y epiclorhidrina se puede representar como sigue:



20 Los polímeros de tipo poliacrilamida modificados por reacción de Mannich son igualmente apropiados, por ejemplo la poliacrilamida N-sustituida con un grupo dimetilaminometilo.

Los copolímeros catiónicos obtenidos por policondensación de dicianodiamida y formaldehído son igualmente apropiados. Estos polímeros y su procedimiento de producción se describen en la solicitud de patente FR 1 042 084.

25 Según un modo de realización preferido, el polímero catiónico se puede obtener por condensación de dicianodiamida con formol, en presencia de:

- A) un polialquilenglicol; y/o
- B) un policarboxilato polialcoxilado; y/o
- C) un derivado de amonio.

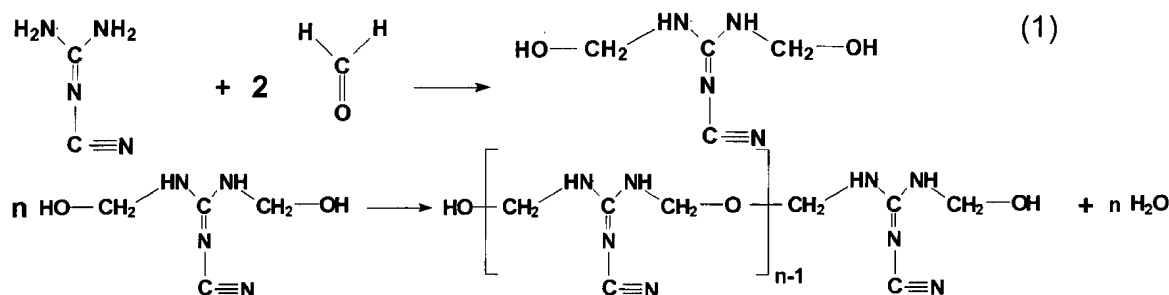
30 La constitución química exacta del polímero catiónico así obtenido no se conoce con precisión. Por lo tanto, se describirá a continuación esencialmente por su procedimiento de preparación.

El agente de inertización puede corresponder a una mezcla de diferentes agentes de inertización.

Procedimiento de preparación del agente de inertización de arcillas expansivas

35 El agente de inertización se puede obtener por condensación de dicianodiamida con formol, eventualmente en presencia de otros compuestos, especialmente de un polialquilenglicol (A), de un policarboxilato polialcoxilado (B) y/o de un agente de cuaternización (C).

La reacción de condensación entre la dicianodiamida y el formol requiere 2 moles de formol por 1 mol de dicianodiamida, según el siguiente esquema de reacción (1) posible:

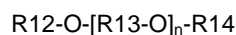


Así, la relación molar entre formol y dicianodiamida se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,8 : 1 a 4 : 1, en particular de 1 : 1 a 3 : 1. Un exceso molar superior a 4 no aporta ventajas suplementarias, pero puede provocar un fraguado de la masa indeseable.

- 5 Es particularmente preferible realizar la reacción con ligero exceso estequiométrico de formol, con una relación molar entre formol y dicianodiamida situada en el intervalo de 2,2 : 1 a 2,8 : 1.

Preferentemente, el agente de inertización de arcillas expansivas se obtiene por condensación de formol con dicianodiamida en presencia de compuestos adicionales. Efectivamente, esto permite ajustar las propiedades del agente de inertización, especialmente su solubilidad en agua y su afinidad por las arcillas expansivas.

- 10 El polietilenglicol (compuesto A) es preferentemente un compuesto de fórmula (III):



en la cual:

R13 es un grupo alquilo de C₁ a C₄, preferentemente un grupo etilo y/o propilo;

- 15 R12 y R14, independientemente uno de otro, son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₄, preferentemente un grupo metilo; y

n es un número de 25 a 1.000.

A modo de ejemplo, el compuesto A puede ser polietilenglicol, polipropilén glicol, un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno o una mezcla de estos diferentes compuestos. Preferentemente, se trata de polietilenglicol.

- 20 El peso molecular del compuesto A va preferentemente de 1.000 a 35.000.

Por mediciones de la viscosidad, se puso de manifiesto que la presencia del compuesto A modifica la estructura del agente de inertización formado, así como sus cualidades.

La cantidad de compuesto A utilizado en la reacción puede ser eventualmente inferior a la de los reactivos principales dicianodiamida y formol.

- 25 Así, la mezcla de reacción contiene generalmente 0 a 10%, preferentemente 0,5 a 3% y, más preferentemente de 0,8 a 1% en peso de compuesto A.

El compuesto B es un PCP tal como se ha definido anteriormente en relación con las fórmulas (I) y (II).

Ventajosamente, la mezcla de reacción contiene 0,1 a 10%, preferentemente 0,5 a 5% y, más preferentemente, de 0,5 a 2% en peso de compuesto B.

- 30 El derivado de amonio (compuesto C) tiene por función principal aumentar el carácter iónico del polímero aportando funciones catiónicas. El carácter iónico del polímero contribuye ampliamente en su solubilidad en agua y en su afinidad por las arcillas expansivas y, por lo tanto, es ventajoso en cuanto a su aplicación diana.

Preferentemente, el ión amonio del derivado de amonio es de la fórmula (IV) siguiente:



- 35 en la cual los grupos R15 son idénticos o diferentes y corresponden a hidrógeno o a un grupo alquilo de C₁ a C₆.

Entre los derivados de amonio apropiados, se pueden citar especialmente los halogenuros de amonio, por ejemplo el cloruro de amonio, bromuro de amonio y yoduro de amonio, el sulfato de amonio, acetato de amonio, formiato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio. Se prefiere el formiato de amonio.

La cantidad de compuesto C utilizado puede variar mucho. Sin embargo, la relación molar entre el compuesto C y la dicianodiamida es preferentemente de 1 a 1,5 y, más preferentemente, de 1,1 a 1,3. Típicamente, la mezcla de reacción contiene 1 a 10%, preferentemente 3 a 8% y, más preferentemente, de 6 a 8% en masa de compuesto C.

La reacción de condensación tiene lugar en un disolvente apropiado, siendo muy particularmente preferida el agua.

- 5 La cantidad de disolvente en la mezcla de reacción se elige para obtener la solubilización de los diferentes componentes. La mezcla de reacción puede comprender de 10 a 80% en masa, preferentemente de 20 a 70% en masa de disolvente.

10 Generalmente, es preferible limitar la cantidad de agua en la mezcla de reacción con objeto de desplazar el equilibrio de la reacción de condensación hacia el producto deseado. Es ventajoso añadir el complemento de agua después de la reacción cuando se desea un producto diluido.

Puede ser interesante añadir otros adyuvantes clásicos a las polimerizaciones, por ejemplo agentes de terminación molecular. Estos compuestos permiten controlar el tamaño de las moléculas sintetizadas y, por lo tanto, su masa molar, y disminuir así el índice de polidispersidad. El ácido sulfámico es un ejemplo de agente de terminación apropiado.

- 15 La reacción de condensación se desarrolla rápidamente, generalmente en el espacio de aproximadamente 30 minutos a 4 horas. La velocidad de la reacción depende de la temperatura, la cual puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Preferentemente, varía de 20 a 95°C, preferentemente de 60 a 70°C. El tiempo de reacción es más largo cuanto más baja sea la temperatura. Sin embargo, no es deseable mantener una temperatura elevada de manera prolongada, puesto que esto ocasiona la degradación del producto.

Ventajosamente, el polímero catiónico se utiliza directamente al final de la reacción, sin purificación previa. Por lo tanto, puede contener otros productos además del polímero catiónico esperado según el esquema de reacción (1) indicado anteriormente.

- 25 El agente de inertización de arcillas no expansivas puede comprender una molécula orgánica que tiene una densidad de cargas catiónicas estrictamente inferior a 0,5 meq/g y que comprende al menos dos átomos, siendo capaz cada uno de formar al menos un enlace de hidrógeno.

Preferentemente, el agente de inertización de arcillas no expansivas es hidrosoluble.

El agente de inertización de arcillas no expansivas puede ser una molécula orgánica no cargada.

- 30 Según un ejemplo de realización de la invención, el agente de inertización de arcillas no expansivas es un polímero que tiene un peso molecular inferior a 1.000.000 g/mol, preferentemente inferior a 500.000 g/mol, más preferentemente inferior a 100.000 g/mol, y, aún más preferentemente, inferior a 50.000 g/mol.

El agente de inertización de arcillas no expansivas puede comprender al menos diez, preferentemente al menos 50, más preferentemente al menos 100 átomos, siendo capaz cada uno de formar al menos un enlace de hidrógeno.

- 35 El agente de inertización de arcillas no expansivas puede ser un polímero o un copolímero que comprende al menos un monómero que tiene al menos un átomo capaz de formar al menos un enlace de hidrógeno.

40 Según un ejemplo de realización de la invención, el agente de inertización de arcillas no expansivas se elige entre el grupo que comprende un oxialquileo (por ejemplo etilenglicol y/o propilenglicol o PEG), un éter corona, un alcohol polivinílico, un gluconato, un heptagluconato, un ácido heptagluconico, un ácido glucónico, un polisacárido, especialmente celulosa o quitina, la dextrina, los derivados de celulosa, el quitosano, los alginatos, la hemicelulosa, la pectina, los polioles o las proteínas o una mezcla de estos compuestos.

El agente de inertización de arcillas no expansivas puede comprender funciones hidroxilo. Preferentemente, el agente de inertización de arcillas no expansivas es un alcohol polivinílico o PVA. A modo de ejemplo, el PVA se obtiene por hidrólisis parcial de un polímero de poliacetato de vinilo.

- 45 Según un ejemplo de realización de la invención, el agente de inertización de arcillas no expansivas se obtiene por una etapa de polimerización de al menos un monómero de vinilacetato o de un compuesto análogo y una etapa de hidrólisis, siendo la tasa de hidrólisis de la molécula orgánica inferior a 95%, preferentemente inferior a 94%, más preferentemente inferior a 93%.

50 En relación a la masa del aglomerante hidráulico final, la cantidad de agente de inertización está comprendida entre 0,01 a 5%, preferentemente de 0,05 a 3% en masa (porcentaje calculado a partir del extracto seco del agente de inertización) en relación a la masa del aglomerante hidráulico.

La cantidad de agente de inertización en la composición hidráulica, según un ejemplo de realización de la invención, está comprendida entre 4 a 15% en masa de extracto seco de agente de inertización en relación a la masa seca de

arcillas en la composición hidráulica, preferentemente de 6 a 10% en masa de extracto seco de agente de inertización en relación a la masa seca de arcillas.

5 La cantidad de arcillas en la composición hidráulica, según un ejemplo de realización de la invención, está comprendida entre 0,5 a 5% en masa de arcillas secas en relación a la masa de arena seca. La cantidad de arcillas en la composición hidráulica, según un ejemplo de realización de la invención, está comprendida entre 1 a 50 kg de arcillas secas por metro cúbico de hormigón fresco.

Aglomerante y composición hidráulica

La presente invención se refiere igualmente a un aglomerante hidráulico que comprende una mezcla fluidizante tal como la definida anteriormente.

10 Preferentemente, el aglomerante hidráulico es un cemento.

El aglomerante hidráulico destinado a formar una composición hidráulica, especialmente un hormigón húmedo, comprende en general, referido a la masa del aglomerante seco:

- 99,5 a 90% de cemento, por ejemplo un cemento Portland:
- 0,5 a 10% de la mezcla fluidizante.

15 Ventajosamente, el aglomerante comprende:

- 99 a 95% de cemento, por ejemplo un cemento Portland;
- 1 a 5% de la mezcla fluidizante.

20 El cemento Portland es conforme a las familias de cemento descritas en la norma europea EN 197-1. Por ejemplo, se puede utilizar un cemento CEM1 52,5 N ó R, CEM2 de tipo 32.5, 32.5 R, 42.5 ó 42.5 R. El cemento puede ser de tipo HRI (de alta resistencia inicial).

La presente invención se refiere igualmente a una composición hidráulica que comprende un aglomerante hidráulico tal como el definido anteriormente, y granulados.

Preferentemente, la composición hidráulica según la invención es una lechada de cemento, un mortero o un hormigón.

25 El hormigón, además de la mezcla fluidizante, puede contener otros tipos de adyuvantes corrientemente utilizados en los hormigones.

30 A modo de ejemplo de adyuvantes susceptibles de ser utilizados se pueden citar: introductores de aire, agentes antiespuma, inhibidores de corrosión, agentes de reducción de la contracción, fibras, pigmentos, agentes modificantes de la reología, precursores de hidratación, agentes de ayuda al bombeo, agentes de reducción de reacciones alcalinas, agentes de refuerzo, compuestos hidrofugantes, aceleradores, retardadores y sus mezclas.

Otro objeto según la invención es un procedimiento de fabricación de una composición hidráulica según la invención que comprende una etapa de puesta en contacto de la mezcla fluidizante, el agua de amasado y un aglomerante hidráulico.

35 Los componentes que constituyen la mezcla fluidizante se pueden mezclar antes de la puesta en contacto de la mezcla fluidizante, el agua de amasado y el aglomerante hidráulico. Como variante, los componentes que constituyen la mezcla fluidizante se pueden poner en contacto con el agua de amasado y el aglomerante hidráulico, independientemente los unos de los otros.

40 Según un ejemplo de realización del procedimiento según la invención, los componentes de la composición hidráulica se pueden utilizar añadiendo la totalidad de los componentes de la mezcla fluidizante desde el principio, durante la mezcladura del hormigón en la planta de hormigón; se amasa el cemento y la mezcla fluidizante completa, en particular el agente de inertización, el primer superplastificante y el segundo superplastificante. La mezcladura en la planta de hormigón se puede hacer ya sea en un mezclador estacionario, ya sea en un camión mezclador cuando éste se utiliza directamente como mezclador. La invención se refiere, por lo tanto, igualmente al procedimiento en el cual la totalidad de los componentes se introduce en el momento de la mezcladura del
45 aglomerante hidráulico con los granulados y el agua.

Preferentemente, la mezcla fluidizante utilizada en el procedimiento según la invención está en forma de solución, de emulsión, de suspensión, de polvo o inmovilizado sobre un soporte.

Preferentemente, la etapa de puesta en contacto del procedimiento según la invención se realiza según una de las maneras siguientes:

- la mezcla fluidizante se añade al mismo tiempo que el agua y/o en el agua de amasado;
 - la mezcla fluidizante se añade directamente al menos a uno de los componentes de la composición hidráulica, antes de la adición del agua de amasado;
 - la mezcla fluidizante se añade en el transcurso del amasado; y
- 5 - la mezcla fluidizante se añade a la composición hidráulica, preferentemente en el momento de la lechada de la composición hidráulica.

Preferentemente, los componentes de la composición hidráulica a los que se puede añadir la mezcla fluidizante son granulados, fibras, un aglomerante hidráulico, escoria, humos de sílice, cenizas volantes, rellenos calcáreos o silíceos, puzolanas, adyuvantes, etc.

- 10 Ventajosamente, cuando la mezcla fluidizante se añade en el transcurso del amasado, se puede añadir al principio, a la mitad o al final de dicho amasado. Incluso puede ser posible añadir la mezcla fluidizante por último, justo antes de la parada del mezclador en el cual se mezclan los componentes.

15 La mezcla fluidizante utilizada en el procedimiento según la invención tiene las mismas características que la mezcla fluidizante utilizada en el aglomerante hidráulico según la invención o en la composición hidráulica según la invención.

La composición hidráulica comprende los granulados clásicos (arenas, gravas y/o guijarros). Preferentemente, los constituyentes de la composición final tienen un tamaño inferior o igual a 20 mm. Así, la composición se puede bombear fácilmente.

- 20 Otro objeto según la invención es un elemento para el sector de la construcción, realizado utilizando un aglomerante hidráulico según la invención o una composición hidráulica según la invención, tal como se describió anteriormente.

Instalación para la producción de una composición hidráulica

La presente invención se refiere igualmente a una instalación para la producción de la composición hidráulica descrita anteriormente. La instalación comprende al menos:

- un medio de abastecimiento del agente de inertización;
 - 25 - un medio de abastecimiento del primer superplastificante;
 - un medio de abastecimiento del segundo superplastificante;
 - un medio de abastecimiento de al menos un parámetro; y
 - un procesador adaptado a dirigir independientemente el medio de abastecimiento del agente de inertización, el medio de abastecimiento del primer superplastificante y el medio de abastecimiento de al menos un parámetro en función del valor de dicho parámetro físico de la composición hidráulica y/o un parámetro físico del procedimiento de producción de la composición hidráulica .
- 30

La instalación según la invención permite adaptar de forma ventajosa la composición de la mezcla fluidizante en función del valor medido del parámetro físico.

Según un ejemplo de realización, el medio de abastecimiento del parámetro físico es un sensor de temperatura.

- 35 La invención se describirá con más detalle por medio de los ejemplos siguientes dados a título no limitativo, en relación con las figuras, entre las cuales:

la figura 1 representa, de forma esquemática, un ejemplo de instalación para la fabricación de hormigón según la invención;

- 40 la figura 2 representa la evolución de la extensión de un mortero que comprende una mezcla fluidizante clásica y la evolución de la extensión de un mortero que comprende una mezcla fluidizante según un primer ejemplo de realización de la invención; y

la figura 3 representa la evolución de la extensión de un mortero que comprende una mezcla fluidizante según el primer ejemplo de realización de la invención y la evolución de la extensión de un mortero que comprende una mezcla fluidizante según un tercer ejemplo de realización de la invención.

- 45 La figura 1 representa de forma esquemática un ejemplo de realización de una instalación de producción 10 de hormigón. Solo se han descrito los elementos necesarios para la comprensión de la invención. La instalación de producción 10 comprende, por ejemplo, los medios de almacenamiento o de abastecimiento 12A a 12E de los componentes de la composición hidráulica. A modo de ejemplo, en el caso de que la composición hidráulica sea

hormigón, la instalación 10 puede comprender al menos un silo de almacenamiento de al menos un tipo de cemento 12A (cemento) y al menos un silo de almacenamiento 12 B (granulados) de al menos un tipo de granulados. La instalación 10 comprende una cuba de almacenamiento 12C, 12D y 12E para cada compuesto de la mezcla fluidizante. El agente de inertización (o una mezcla de agentes de inertización) se almacena en la cuba de almacenamiento 12C (IN), por ejemplo en forma líquida). El superplastificante de eficacia inmediata (o una mezcla de superplastificantes de eficacia inmediata, o una mezcla de al menos un superplastificante de eficacia inmediata y de un plastificante, o una mezcla de al menos un superplastificante de eficacia inmediata y de una molécula de tipo gluconato) se almacena en la cuba de almacenamiento 12D (SP), por ejemplo en forma líquida. El superplastificante de eficacia diferida (o una mezcla de superplastificantes de eficacia diferida) se almacena en la cuba de almacenamiento 12E (DED), por ejemplo en forma líquida. Pueden estar previstas otras cubas, conteniendo cada cuba un adyuvante o una mezcla de adyuvantes de un tipo particular, por ejemplo, introductores de aire, agentes antiespuma, aceleradores, retardadores, pigmentos, inhibidores de corrosión, agentes de modificación de la viscosidad, etc.

La instalación 10 comprende un dispositivo de mezcladura 14 (mezclador) y medios de transporte 16A a 16E que unen cada medio de almacenamiento 12A a 12E al dispositivo de mezcladura 14. El dispositivo de mezcladura 14 puede corresponder a un mezclador dedicado como en una planta de hormigón o corresponder al tambor de un camión mezclador. La instalación comprende, además un medio 18 de abastecimiento de agua al dispositivo de mezcladura 14.

La instalación 10 comprende un procesador 20 (CPU) adaptado para dirigir los medios de almacenamiento 12A a 12E, los medios de transporte 16A a 16E, el dispositivo de mezcladura 14 y el medio de abastecimiento de agua 18. El procesador 20 está unido a una interfaz 22 (I).

El procesador 20 puede estar unido a un sensor 24 de un parámetro físico (T). A modo de ejemplo, el sensor 24 es un sensor de temperatura 24 (T) y/o un sensor de humedad, especialmente de la humedad absorbida por los granulados. El procesador 20 puede estar unido a varios sensores. El procesador 20 está adaptado para dirigir el transporte de una cantidad dada del componente almacenado en cada medio de almacenamiento 12A a 12E hasta el dispositivo de mezcladura 14, en función de la composición del hormigón a realizar.

Según un ejemplo de realización de la invención, el procesador 20 comprende una memoria, no representada, en la cual se almacenan diferentes formulaciones de hormigón. Cada formulación comprende, por ejemplo, la cantidad de cada componente (cemento, granulados, agente de inertización, superplastificante de eficacia inmediata y superplastificante de eficacia diferida, agua) a prever para realizar 1 m³ de hormigón.

Según un ejemplo de realización de la invención, el procesador 20 está adaptado para determinar una formulación de hormigón a partir de al menos un parámetro proporcionado por un operador por intermedio de la interfaz 22 y/o proporcionado por el sensor 24. Los parámetros son, por ejemplo, parámetros de calidades deseadas del hormigón, seleccionadas entre la resistencia a la flexión, resistencia a la compresión, asentamiento/extensión, tiempo de fraguado o contenido de aire. Los parámetros pueden precisar características del hormigón, por ejemplo el tipo y/o la cantidad de al menos un componente del hormigón, especialmente el cemento, el tipo de granulado, el origen del cemento, el origen de los granulados, la composición del cemento, la composición de los granulados, el tipo de impurezas de los componentes, las relaciones entre los componentes del hormigón, especialmente la relación agua/cemento. Los parámetros pueden comprender, además, la temperatura y la tasa de humedad de los granulados.

Según un ejemplo de realización de la invención, el procesador 20 puede adaptar las cantidades de los componentes a utilizar en función del valor de los parámetros suministrados por la interfaz y/o el sensor 24. En particular, el procesador 20 puede adaptar las cantidades del agente de inertización, del superplastificante de eficacia inmediata y del superplastificante de eficacia diferida.

45 Ejemplos

Medida de la cationicidad de un polímero catiónico

La cationicidad o densidad de cargas catiónicas (en meq/g) representa la cantidad de carga (en mmol) portada por 1 g de polímero. Esta propiedad se mide por titulación coloidal por un polímero aniónico en presencia de un indicador coloreado sensible a la ionicidad del polímero en exceso.

50 En los ejemplos a continuación, la cationicidad se determina de la manera siguiente. En un recipiente adaptado se introdujeron los elementos siguientes:

- 60 ml de una solución tampón de fosfato de sodio 0,001 M – pH 6; y
- 1 ml de solución de azul de o-toluidina $4,1 \times 10^{-4}$ M; después
- 0,5 ml de solución del polímero catiónico a dosificar.

Esta solución fue titulada con una solución de polivinilsulfato de potasio hasta que viró el indicador.

La cationicidad se obtuvo por la relación siguiente:

$$\text{Cationicidad (meq/g)} = (V_{\text{epvsk}} * N_{\text{pvsk}}) / (V_{\text{pc}} * C_{\text{pc}})$$

en la cual:

- 5 V_{pc} es el volumen de solución del polímero catiónico;
- C_{pc} es la concentración del polímero catiónico en solución;
- V_{epvsk} es el volumen de la solución de polivinilsulfato de potasio; y
- N_{pvsk} es la normalidad de la solución de polivinilsulfato de potasio.

Medición de la viscosidad intrínseca de un polímero catiónico

- 10 Las mediciones de la viscosidad intrínseca de los polímeros catiónicos se realizaron en una solución de NaCl 3 M, con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, a 25°C.

El tiempo de fluencia se midió en el tubo capilar entre 2 marcas para el disolvente y las soluciones del polímero a diferentes concentraciones. La viscosidad específica se obtuvo para cada concentración dividiendo la diferencia entre los tiempos de fluencia de la solución de polímero y del disolvente, por el tiempo de fluencia del disolvente. La viscosidad reducida se calculó dividiendo la viscosidad específica por la concentración de la solución del polímero. Trazando la recta de la viscosidad reducida en función de la concentración de la solución del polímero, se obtiene una recta. La intersección con la ordenada de esta recta correspondía a la viscosidad intrínseca para una concentración igual a cero.

Este valor se relacionó con el peso molecular medio de un polímero.

- 20 Procedimiento de fabricación del superplastificante de eficacia diferida

Los compuestos siguientes se pesaron en un matraz redondo de tres bocas de 2.000 mL:

- 557 g de agua desmineralizada;
- 4,0 g de ácido acrílico (suministrado: Aldrich); y
- 409,5 g de acrilato de metoxipoli(etilenglicol) de masa 1100 g/mol (suministrador: NK éster).

- 25 El montaje de reacción se adaptó con agitación mecánica, sonda de temperatura, entrada de nitrógeno y refrigerante. Un baño de aceite calefactado se instaló bajo el matraz y la temperatura se fijó en 85°C. Se pusieron igualmente en marcha la circulación de agua de refrigeración, el burbujeo de nitrógeno y la agitación del medio. Una vez alcanzada la temperatura fijada, se añadió 1,0 g de ácido tioglicólico (suministrador: Aldrich), seguido de la adición de 5,77 g de Vazo 68 (suministrador: Dupont), lo que correspondía al tiempo cero de la polimerización. El medio de reacción se dejó reaccionar 2 h a 85°C antes de la retirada del baño de calefacción. Una vez a la temperatura ambiente, se añadieron al medio de reacción 11,0 g de NaOH al 50%, así como el agua desmineralizada. La solución de polímeros se utilizó en estado de residuo seco después de la determinación de su valor.

Formulación del mortero

- 35 Tabla 1 – Formulación del mortero

Constituyente	Masa (g)
Cemento	480
Relleno calcáreo Betocarb	359
Arena PE2LS	200
Arena normalizada	1350
Agua de pre-humectación	100
Agua de amasado	227
Adyuvantes	Según ejemplos

El cemento era un cemento de tipo CEM II 42.5N CE CP2 NF (procedencia Le Teil – fábrica Lafarge).

El material de relleno (filler) era un material calcáreo (Bétocarb d'Erbray que comprende aproximadamente 90% en masa de material de paso por tamiz de 100 µm) (suministrador: OMYA).

5 La arena normalizada era una arena silíceo conforme a la norma EN 196.1 (suministrador: Société Nouvelle du Littoral).

La arena PE2LS era una arena silíceo de diámetro inferior o igual a 0,315 mm (suministrador: Fulchiron).

Los adyuvantes comprendían al menos un superplastificante de eficacia inmediata y un superplastificante de eficacia diferida y, eventualmente, un agente de inertización.

Las arenas podían contener arcillas.

10 Protocolo de preparación del mortero:

Un mortero de composición indicada en la tabla 1 se preparó en el bol de un mezclador Perrier.

15 Las arenas, después el agua de pre-humectación se añadieron agitando a poca velocidad (140 rpm), después se dejaron en reposo durante 4 minutos antes de introducir los aglomerantes (cemento y relleno). La mezcladura se reanudó durante 1 minuto a poca velocidad y después se añadieron en 30 segundos los adyuvantes añadidos al agua de amasado. Por último, la mezcladura se continuó todavía 2 minutos a 280 rpm. El mortero se realizó a una temperatura constante de 20°C y una humedad relativa de 70%.

Medición de la extensión

La extensión de un mortero se midió a 20°C gracias a un minicono de Abrams cuyo volumen era de 800 mL. Las dimensiones del cono eran las siguientes:

- 20
- diámetro del círculo de la base superior: $50 \pm 0,5$ mm;
 - diámetro del círculo de la base inferior: $100 \pm 0,5$ mm; y
 - altura: $150 \pm 0,5$ mm.

25 El cono se dispuso sobre una placa de vidrio seca y se rellenó con mortero fresco. A continuación se enrasó. El levado del cono provocó un asentamiento del mortero sobre la placa de vidrio. El diámetro del disco obtenido se midió en milímetros ± 5 mm. Es la extensión del mortero

Ejemplo 1

Se realizó un mortero M1 según la formulación de la tabla 1 utilizando solamente un superplastificante de eficacia inmediata SP. El superplastificante de eficacia inmediata SP correspondía al producto comercializado para el nombre OPT220 de la sociedad Chryso.

30 Se realizó un mortero M2 según la formulación de la tabla 1 utilizando solamente un superplastificante de eficacia diferida DED. El superplastificante de eficacia diferida DED era el polímero de tipo PCP obtenido por el procedimiento anteriormente descrito.

Se realizó un mortero M3 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP OPT220 y el superplastificante de eficacia diferida DED.

35 Se realizó un mortero M4 según la formulación de la tabla 1 utilizando solamente un agente de inertización IN. El agente de inertización era una poliamina epiclorhidrina – dimetilamina que tiene una cationicidad de 7,3 meq/g y una viscosidad intrínseca de 0,04 dl/g (FL2250); extracto seco: 54,5% en masa; suministrador: SNF).

Se realizó un mortero M5 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP y el agente de inertización IN.

40 Se realizó un mortero M6 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP, el superplastificante de eficacia diferida DED y el agente de inertización IN.

Las concentraciones de los componentes de la mezcla fluidizante en los morteros M1 a M6 se indican en la tabla 2 siguiente.

45

Tabla 2

Mortero	Dosis del superplastificante de eficacia inmediata SP (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del superplastificante de eficacia diferida DED (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del agente de inertización IN (% en masa de polímero seco/masa de cemento)
M1	0,14%	-	-
M2	-	0,30%	-
M3	0,14%	0,10%	-
M4	-	-	0,10%
M5	0,14%	-	0,10%
M6	0,14%	0,10%	0,10%

Se midió la extensión en 5 minutos de cada mortero M1 a M6. Los resultados se recopilan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Extensión en 5 min (mm)	200	100	335	100	345	360

5

Para el mortero M1 que no comprende más que el superplastificante de eficacia inmediata SP, la extensión en 5 minutos era de 200 mm.

10 Para el mortero M2 que no comprende más que el superplastificante de eficacia diferida DED, la extensión en 5 minutos era de 100 mm, lo que tiende a demostrar, tal como se deseaba, que el superplastificante de eficacia diferida DED, incluso en una dosis elevada, no tenía acción fluidizante inicial.

15 Para el mortero M3 que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP y el superplastificante de eficacia diferida DED, la extensión en 5 minutos era 335 mm, es decir superior a la extensión en 5 minutos del mortero M1. Esto tiende a probar que el superplastificante de eficacia diferida DED ha servido para inertizar al menos parcialmente las arcillas contenidas en el mortero M3, lo que ha impedido que una parte del superplastificante de eficacia inmediata SP sea consumida por las arcillas, de lo cual ha resultado un aumento de la extensión en 5 minutos.

Para el mortero M4 que no comprende más que agente de inertización IN, la extensión en 5 minutos era de 100 mm, lo que confirma que el agente de inertización IN no tiene acción fluidizante.

20 Para el mortero M5 que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP y el agente de inertización IN, la extensión en 5 minutos era 345 mm, es decir superior a la extensión en 5 minutos del mortero M1. Esto confirma la presencia de arcillas en el mortero M5 que fueron inertizadas por el agente de inertización IN, lo que ha impedido que una parte del superplastificante de eficacia inmediata SP sea consumido por las arcillas, de lo que resulta un aumento de la extensión en 5 minutos. Esto ha confirmado, además, que al menos una parte del superplastificante de eficacia diferida DED ha servido para inertizar al menos parcialmente las arcillas contenidas en el mortero M3. La extensión en 5 minutos obtenida para el mortero M5 es ligeramente superior a la extensión en 5 minutos obtenida para el mortero M3, lo que tiende a demostrar que el agente de inertización IN era más eficaz para inertizar las arcillas que el superplastificante de acción diferida DED.

30 Para el mortero M6 que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP, el superplastificante de eficacia diferida DED y el agente de inertización IN, la extensión en 5 minutos era 360 mm, es decir ligeramente superior a la extensión obtenida para el mortero M5. Las arcillas fueron inertizadas. La acción fluidizante del superplastificante de eficacia inmediata SP no ha sido degradada ahora. Además, la extensión en 5 minutos del mortero M6 era más próxima a la extensión en 5 minutos obtenida para el mortero M5, que la extensión en 5 minutos obtenida para el mortero M3. Una explicación sería que la acción de inertización de las arcillas se realizó para el mortero M6 por el agente de inertización IN y no por el superplastificante de eficacia diferida DED.

Ejemplo 2

Se realizó un mortero M7 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante según un segundo ejemplo de realización de la presente invención, la cual comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP, un superplastificante de eficacia diferida DED y el agente de inertización FI2250. El superplastificante de eficacia diferida DED correspondía al producto comercializado bajo el nombre RheoTEC Z-60 por la sociedad BASF. Se trata de un polímero de tipo PCP.

Las concentraciones de los componentes de la mezcla fluidizante en los morteros M3, M6 y M7 se indican en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Mortero	Dosis del superplastificante de eficacia inmediata SP (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del superplastificante de eficacia diferida DED (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del superplastificante de eficacia diferida DED' (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del agente de inertización IN (% en masa de polímero seco/masa de cemento)
M3	0,14%	0,10%	-	-
M6	0,14%	0,10%	-	0,10%
M7	0,14%	-	10%	0,10%

Se midió la evolución de la extensión de cada mortero M3, M6 y M7. Los resultados se han recopilado en la tabla 5 superior y se ilustran en la figura 2, en la cual la curva 10 representa la evolución de la extensión del mortero M3, la curva 12 representa la evolución de la extensión del mortero M6 y la curva 14 representa la evolución de la extensión del mortero M7.

Table 5

	Extensión a 20°C (mm)			
	5 min	30 min	60 min	120 min
M3	335	280	260	240
M6	360	320	310	345
M7	360	360	390	375

La extensión ha decrecido de forma continua para el mortero M3. La contribución fluidizante del superplastificante DED era claramente visible después de 30 minutos para el mortero M6 puesto que se observó una inflexión de la curva 12. El agente de inertización IN del mortero M6 permitió al superplastificante de eficacia diferida DED cumplir únicamente la función de fluidizante. La curva de evolución 14 del mortero M7 tiene sensiblemente la misma forma general que la curva 12. Sin embargo, en relación al mortero M6, el mortero M7 presenta una extensión más importante durante al menos 2h 30.

Ejemplo 3

Se realizó un mortero M8 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante según el primer ejemplo de realización de la presente invención, que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP, el superplastificante de eficacia diferida DED y el agente de inertización IN.

Se realizó un mortero M9 según la formulación de la tabla 1 utilizando una mezcla fluidizante según un tercer ejemplo de realización de la presente invención, que comprende el superplastificante de eficacia inmediata SP, el superplastificante de eficacia diferida DED y un agente de inertización IN'. El agente de inertización IN' correspondía a alcohol polivinílico que tiene una tasa de hidrólisis de 75% y un peso molecular de 2.000 g/mol (suministrador: Aldrich).

Las concentraciones de los componentes de la mezcla fluidizante en el mortero M8 y M9 se indican en la tabla 6 siguiente.

Tabla 6

Mortero	Dosis del superplastificante de eficacia inmediata SP (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del superplastificante de eficacia diferida DED (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del agente de inertización IN (% en masa de polímero seco/masa de cemento)	Dosis del agente de inertización IN' (% en masa de polímero seco/masa de cemento)
M8	0,14%	0,10%	0,05%	-
M9	0,14%	0,10%	-	0,05%

5 Se midió la evolución de la extensión de cada mortero M8 y M9. Los resultados se han recopilado en la tabla 7 siguiente y se ilustran en la figura 3, en la cual la curva 16 representa la evolución de la extensión del mortero M8 y la curva 18 representa la evolución de la extensión del mortero M9.

Tabla 7

	Extensión a 20°C (mm)			
	5 min	30 min	60 min	120 min
M8	335	300	310	340
M9	360	325	325	360

10 En relación al mortero M8, el mortero M9 presenta una extensión ligeramente más importante durante al menos 2h 30. Además, de forma ventajosa, el agente de inertización IN' no comprende cloro mientras que el agente de inertización IN se utiliza generalmente en forma de una sal de cloro y suministra cantidades de cloro que pueden ser incompatibles con las normas de fabricación del hormigón. De forma general, las curvas 16 y 18 ilustran el hecho de que la inertización de los efectos nocivos de la arcilla sobre el superplastificante de eficacia diferida se obtiene independientemente de la naturaleza química del agente de inertización.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla para composición hidráulica que comprende al menos:
 - un agente de inertización adaptado para neutralizar al menos parcialmente los efectos nocivos de las impurezas de la composición hidráulica sobre la operatividad de la composición hidráulica;
- 5 - un primer superplastificante diferente del agente de inertización; y
 - un segundo superplastificante diferente del primer superplastificante y del agente de inertización y que tiene una acción fluidizante máxima a 20°C, que se produce después de la acción fluidizante máxima a 20°C del primer superplastificante.
- 10 2. Mezcla según la reivindicación 1, en la cual la densidad de los sitios de adsorción del segundo superplastificante aumenta en la ventana de operatividad de la composición hidráulica.
3. Mezcla según la reivindicación 1 ó 2, en la cual el agente de inertización corresponde a un polímero catiónico que presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g.
4. Mezcla según la reivindicación 3, en la cual el polímero catiónico presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 2 meq/g.
- 15 5. Mezcla según la reivindicación 3 ó 4, en la cual el polímero catiónico presenta una viscosidad intrínseca inferior a 0,6 dl/g.
6. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual el agente de inertización es un polímero de alcohol vinílico.
- 20 7. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual el segundo superplastificante es de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo.
8. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual el primer superplastificante es de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo.
9. Aglomerante hidráulico que comprende:
 - cemento; y
- 25 - una mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Composición hidráulica que contiene un aglomerante hidráulico según la reivindicación 9 mezclado con granulados y agua.
11. Hormigón que comprende la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y otros tipos de adyuvantes.
- 30 12. Hormigón según la reivindicación 11, que comprende los adyuvantes seleccionados entre: introductores aire, agentes antiespuma, inhibidores de corrosión, agentes reductores de la contracción, fibras, pigmentos, agentes de modificación de la reología, precursores de hidratación, agentes de ayuda al bombeo, agentes de reducción de reacciones alcalinas, agentes de refuerzo, compuestos hidrofugantes, aceleradores, retardadores y sus mezclas.
13. Hormigón según la reivindicación 12, en donde el adyuvante es un retardador.
- 35 14. Elemento para el sector de la construcción, caracterizado porque se realiza utilizando un aglomerante hidráulico según la reivindicación 9 o una composición hidráulica según la reivindicación 10.
15. Instalación (10) para la producción de la composición hidráulica según la reivindicación 10, que comprende al menos:
 - un medio (16C) de abastecimiento del agente de inertización;
 - 40 - un medio (16D) de abastecimiento del primer superplastificante;
 - un medio (16E) de abastecimiento del segundo superplastificante;
 - un medio (24) de abastecimiento de al menos un parámetro; y
 - un procesador (20) adaptado para dirigir independientemente el medio de abastecimiento del agente de inertización, el medio de abastecimiento del primer superplastificante y el medio de abastecimiento de

al menos un parámetro en función del valor de dicho parámetro físico de la composición hidráulica y/o un parámetro físico del procedimiento de producción de la composición hidráulica .

16. Instalación según la reivindicación 15, en la cual el medio (24) de abastecimiento del parámetro físico es sensor de temperatura.

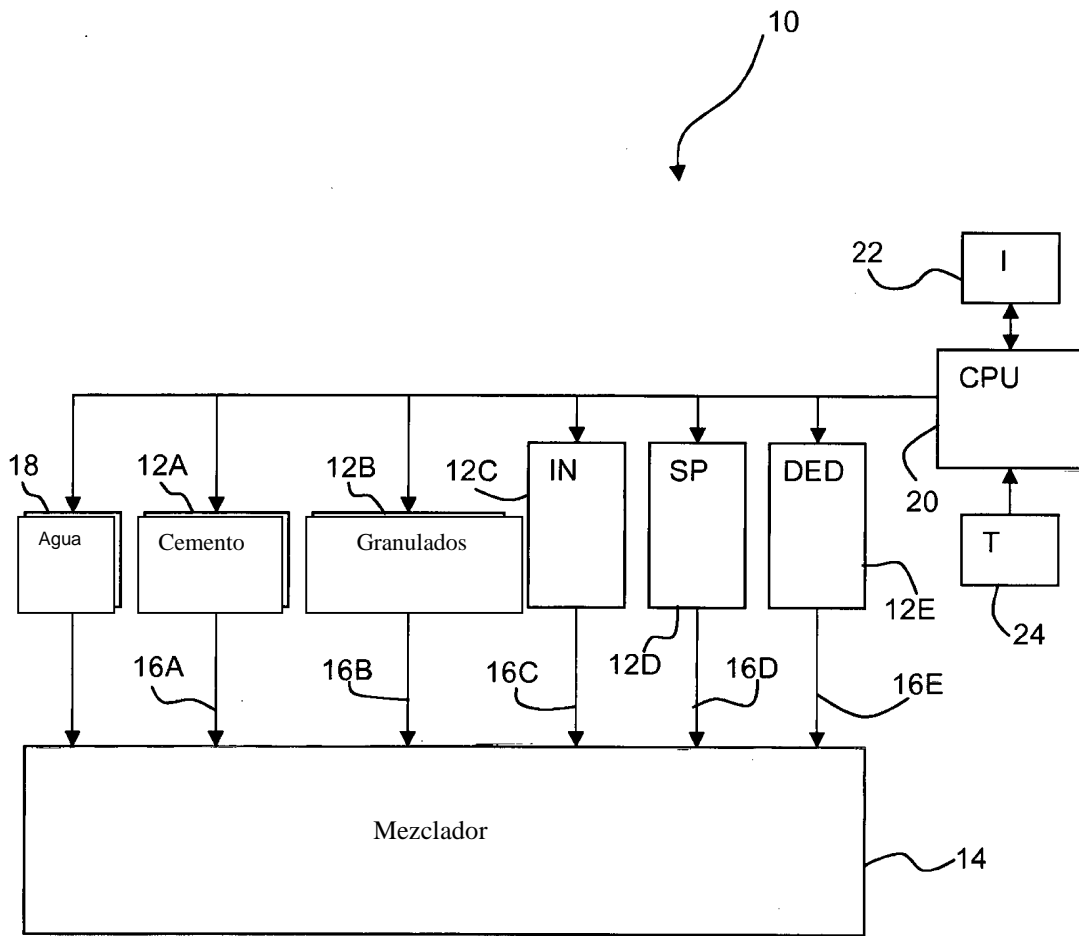


Figura 1

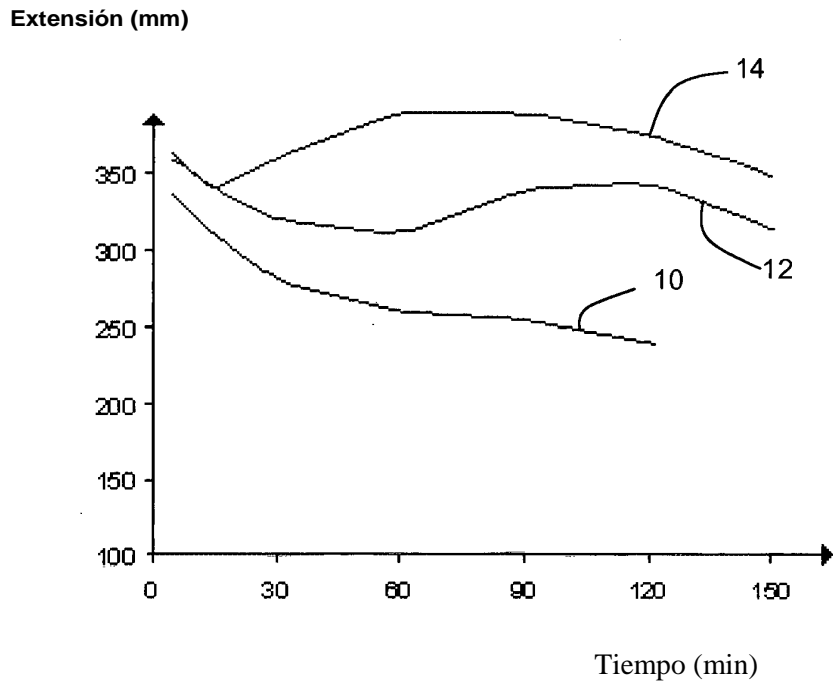


Figura 2

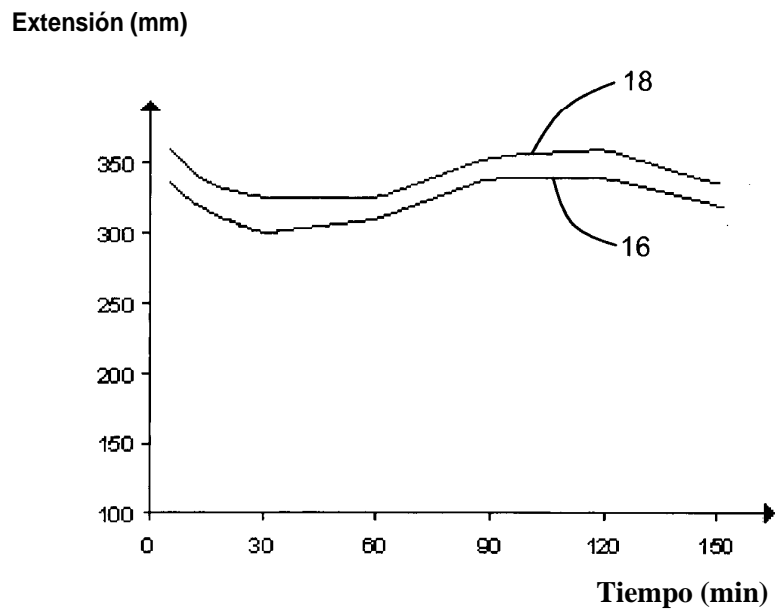


Figura 3