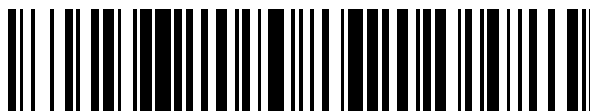


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 032**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 13739238 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2874968**

54 Título: **Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico**

30 Prioridad:

20.07.2012 EP 12177399

20.07.2012 US 201261673853 P

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

03.10.2016

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)**

Dr.-Albert-Frank-Str. 32

83308 Trostberg, DE

72 Inventor/es:

GÄDT, TORBEN;

GRASSL, HARALD y

KRAUS, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 585 032 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico

La invención se refiere a un aditivo para composiciones de fraguado hidráulico el cual es adecuado principalmente como retenedor de consistencia (slump retainer).

5 Las composiciones de fraguado hidráulico que contienen pastas acuosas en suspensión de un aglutinante hidráulico y/o mineral con sustancias inorgánicas y/u orgánicas en forma de polvo, tales como arcillas, silicatos molidos, creta, negro de humo, o minerales molidos, encuentran una amplia aplicación, por ejemplo, en forma de concretos, morteros o yesos.

10 Se sabe que a las composiciones de fraguado hidráulico se añaden aditivos que comprenden dispersantes poliméricos para mejorar su capacidad de tratamiento, es decir su capacidad de ser amasadas, de esparcirse, de rociarse, de bombearse o de fluir. Los aditivos de este tipo pueden impedir la formación de aglomerados sólidos, dispersar las partículas ya existentes y las recién formadas por hidratación y de esta manera mejorar la capacidad de tratamiento. Los aditivos que comprenden dispersantes poliméricos se emplean de manera dirigida en la preparación de composiciones de fraguado hidráulico que contienen aglutinantes hidráulicos y/o minerales tales como cemento (Portland), arena-escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio, cal, yeso, hemihidrato, anhidrito o mezclas de dos o más de estos componentes.

15 A fin de transferir estas composiciones de fraguado hidráulico a base de los aglutinantes mencionados a una forma capaz de tratarse, lista para usar, por lo regular se requiere usar esencialmente más agua de amasado de la que sería necesaria para el procedimiento de solidificación posterior. En la estructura de concreto, los espacios huecos formados por el agua excesiva, que se evapora más tarde, disminuyen la resistencia y firmeza mecánicas.

20 Con el fin de disminuir el contenido de agua excesiva en el caso de una consistencia predeterminada para tratamiento y/o de mejorar la capacidad de tratamiento a una proporción predeterminada de agua/aglutinante, se emplean aditivos que en general se denominan agentes de reducción de agua o agentes fluidificantes. Como agente de reducción de agua o agente fluidificante en la práctica se emplean principalmente polímeros que se obtienen mediante polimerización por radicales libres, a base de monómeros que contienen grupos carboxilo y a base de monómeros olefínicos que contienen polietilenglicol, los cuales también se denominan éteres de policarboxilato (abreviados como "PCE"). Estos polímeros presentan una cadena principal que contiene carboxilo con cadenas laterales que contienen polietilenglicol y también se denominan polímeros tipo peine.

25 De los agentes de reducción de agua y fluidificantes que, a una dosificación relativamente más baja, provocan una licuefacción del concreto recién aplicado, se diferencian los llamados agentes de consistencia o retenedores de asentamiento, que en lo sucesivo se denominarán "slump-retainer", los cuales logran la misma licuefacción inicial sólo a una dosificación relativamente más alta, pero provocan una medida de expansión constante en el tiempo. Por lo contrario a la adición de agentes de reducción de agua, la adición de retenedores de consistencia hace posible una buena capacidad del tratamiento que se extienden hasta 90 minutos, por ejemplo, después de mezclar el concreto, mientras que la capacidad de tratamiento con agentes de reducción de agua casi siempre se disminuye ostensiblemente ya después de 10 hasta 30 minutos.

30 Para los polímeros peine conocidos hasta ahora en el estado de la técnica es característico que pueda generarse de manera dirigida un agente de reducción de agua o también un retenedor de consistencia dependiendo de algunos parámetros específicos de polímero. Estos parámetros específicos de polímero comprenden la cantidad de grupos carboxilo u otros grupos ácidos, la cantidad y la longitud de las cadenas laterales de polietilenglicol y el peso molecular. Sin embargo, un ajuste entre el efecto de reducción de agua y de mantenimiento del asentamiento mediante una selección correspondiente de los parámetros específicos de polímero mencionados previamente sólo es posible a priori por medio de medidas sintéticas o industriales de polimerización en el laboratorio o en una planta de producción química. En tal caso, la mayoría de los tipos correspondientes de monómeros ácidos y de macromonómeros que contienen polietilenglicol se seleccionan y se polimerizan en determinadas proporciones molares. De acuerdo con el estado de la técnica, en el lugar del tratamiento del concreto no es posible una conversión de agente de reducción de agua en un retenedor de consistencia o viceversa por determinación en el procedimiento de producción.

35 En la práctica, los agentes de reducción de agua y los retenedores de consistencia se emplean en las formulaciones casi siempre en contenidos variables. Sin embargo, por medio de las medidas de formulación industrial la retención del asentamiento (retención de consistencia) puede mejorarse sólo de manera muy restringida; principalmente es difícil de mejorar el mantenimiento del asentamiento sin afectar otras propiedades del concreto de manera desventajosa. De esta manera, una formulación con retenedores de consistencia conduce realmente a una retención de consistencia en conexión con fosfonatos, tal como se divulga en el documento WO 2009/004348 y en conexión con azúcares tal como se divulga en el documento JP 57067057A. No obstante, la retención del asentamiento se obtiene solamente a costa de una peor resistencia temprana.

En el estado de la técnica, en calidad de otros métodos para mantener en el tiempo el asentamiento de una dispersión de aglutinante de cemento se conoce:

5 El uso de agentes fluidificantes de alto rendimiento a base de éter de policarboxilato con ésteres de ácido acrílico hidrolizables, los llamados "superfluidificantes dinámicos", tal como se describen en los documentos EP 1136508 A1 y WO 2010/029117. Esta tecnología hace posible la absorción controlada en el tiempo de los polímeros de fluidificante sobre las superficies de grano de cemento, en cuyo caso se mejora la retención del asentamiento mediante hidrólisis de los respectivos derivados de ácido carboxílico (por ejemplo ésteres de ácido acrílico) en el concreto de medio alcalino. Las propiedades de los "súper-fluidificantes dinámicos" también se establecen mediante medidas sintéticas o de polimerización industrial en el laboratorio o en una planta de producción química y no pueden ajustarse flexiblemente en el sitio del tratamiento de concreto.

10 Además, se emplean éteres de policarboxilato reticulados que son reticulados por monómeros que tienen más de una función polimerizable, como por ejemplo di(met)acrilatos. En condiciones fuertemente básicas del agua de poro del cemento, se hidrolizan las unidades estructurales que se reticulan; la reticulación se suspende y el (co)polímero no reticulado que actúa como fluidificante se libera en el tiempo (WO2000/048961). Las propiedades de estos éteres de policarboxilato reticulados también se establecen mediante medidas sintéticas o de polimerización industrial en el laboratorio o en una planta de producción química y no son ajustables flexiblemente en el sitio del tratamiento de concreto. Además, existe el riesgo de una hidrólisis prematura no intencional durante el almacenamiento de los productos.

15 En el documento US7879146 B2 se divulga la preparación de hidróxidos de capa doble a base de cationes metálicos bivalentes (por ejemplo Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y/o Ca^{2+} y cationes metálicos trivalentes (por ejemplo Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} y/o Cr^{3+}). Los hidróxidos de capa doble pueden intercalar aniones, tales como nitratos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y cloruros. Los productos inorgánicos son tratados durante varias horas a temperatura elevada ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) y luego secados al vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En los hidróxidos de capa doble preparados de esta manera, en un procedimiento de intercambio iónico subsiguiente se intercalan moléculas orgánicas, tales como por ejemplo sulfonatos de naftalina, derivados del ácido nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido cítrico, poli (ácidos acrílicos), poli (alcohol vinílico) y un súper-plastificante a base de una sal de sodio de poli (ácido naftalina sulfónico) (PNS). Las sales de sodio del poli (ácido naftalina sulfónico) modificadas de modo inorgánico por los hidróxidos de capa doble provocan solamente una retención ligeramente mejorada del asentamiento en el ensayo de mortero. Este mejoramiento no es suficiente para muchas aplicaciones.

20 El documento EP 2 412 689 describe un aditivo nano-híbrido para concreto hecho de un hidróxido doble en forma de capas y un copolímero de poliuretano que se preparan mezclando ambos componentes y mediante tratamiento hidrotérmico. El aditivo debe impedir la desintegración inducida por iones de cloruro del concreto bajo el agua y la descomposición de concreto por la aplicación de agentes anticongelantes, tales como cloruro de calcio, durante el invierno. Los largos tiempos de síntesis > 6 horas y las temperaturas altas necesarias de 80 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la producción hidrotérmica de los hidróxidos de capa doble son desventajosos. Además, en este método también se compromete a que las propiedades del híbrido se establezcan en una síntesis complicada en una planta de producción química.

25 Los diversos requisitos para el perfil de desempeño de los concretos se someten a regulaciones y normalizaciones específicas por país y dependen mucho de las condiciones que rigen en la respectiva obra de construcción, tal como en condiciones de intérprete, por ejemplo. Particularmente, la retención del asentamiento depende mucho de las condiciones que rigen en la respectiva obra de construcción.

30 Puesto que las condiciones de intemperie que prevalecen de un sitio de construcción a otro pueden ser muy diferentes, existe una necesidad dentro de la industria de la construcción de eliminar las deficiencias descritas antes en el estado de la técnica. Por lo tanto, la invención se basa en el objeto de proporcionar retenedores de consistencia eficientes. Estos retenedores de consistencia deben ser capaces de asegurar suficiente retención de consistencia en las condiciones que rigen en el sitio de construcción sin afectar adversamente otras propiedades del concreto tales como la resistencia temprana.

De acuerdo con una primera modalidad, este objeto se logra mediante un

35 1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico que comprende un preparado acuoso, disperso de modo coloidal, de al menos una sal de al menos un catión metálico polivalente y de al menos un dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter, en cuyo caso el catión metálico polivalente se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos, de modo particularmente preferido se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos, y principalmente se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} y mezclas de los mismos, y el catión metálico polivalente está presente en una cantidad sobre-estequiométrica, calculada como equivalente de catión respecto de la suma de los grupos aniónicos y anionogénicos del dispersante polimérico.

2. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catión metálico polivalente se selecciona entre $A\beta^{3+}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos.
3. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en cuyo caso el catión metálico polivalente se selecciona entre $A\beta^{3+}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos.
- 5 4. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el catión metálico polivalente se selecciona entre $A\beta^{3+}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} y mezclas de los mismos.
5. Aditivo según una de las modalidades precedentes que comprende al menos un anión el cual es capaz de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente.
- 10 6. Aditivos según una de las modalidades precedentes en el cual el catión metálico se encuentra presente en una cantidad que corresponde a la siguiente fórmula (a):

$$1 < \frac{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} < 30 \quad (a)$$

en la cual

$z_{K,i}$ representa la cantidad del número de carga del catión metálico polivalente,

$n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente previamente pesado,

- 15 $z_{S,j}$ representa la cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico,

$z_{S,j}$ representa el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico previamente pesado

- 20 los índices i y j son independientes uno de otro y son un número entero mayor que 0; i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferentes tipos y j representa el número de grupos aniónicos y anionogénicos de diferentes clases que están contenidos en el dispersante polimérico; mientras que z se define de tal manera que el número de carga para los cationes siempre se refiere a la carga completa formal, es decir $z_{Fe}(FeCl_3)=3$, $z_{Fe}(FeCl_2)=2$. z representa la cantidad de la carga formal de aniones en caso de desprotonización máxima, es decir $z_{PO_4}(H_3PO_4)=z_{PO_4}(Na_3PO_4)=3$, o $z_{CO_3}(Na_2CO_3)=2$. En el caso de aluminato se establece que $z_{AlO_2}(NaAlO_2)=z_{AlO_2}(NaAl(OH)_4)=1$, en el caso de silicato para todas las especies de silicato se establece que $z_{SiO_3}(Na_2SiO_3)=2$.
- 25

7. Aditivos según la modalidad 6 en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra en el intervalo de >1 a 30, preferiblemente de 1,01 a 10.

- 30 8. Aditivo de acuerdo con la modalidad 6 o 7, en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra en el intervalo de 1,01 a 8 o de 1,1 a 8, preferiblemente de 1,01 a 6 o de 1,1 a 6 o de 1,2 a 6.

9. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 6 a 8, en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra en el intervalo de 1,01 a 5 o de 1,1 a 5 o de 1,2 a 5 o de 1,25 a 5.

- 35 10. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 5 a 9, en el cual el catión metálico polivalente se encuentra en una cantidad correspondiente a la siguiente fórmula (a) y el anión se encuentra en una cantidad correspondiente a la siguiente fórmula (b):

$$1 < \frac{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} < 30 \quad (a)$$

$$0 \leq \frac{\sum_i z_{A,i} * n_{A,i}}{\sum_j z_{K,j} * n_{K,j}} < 3 \quad (b)$$

En las cuales

$z_{K,i}$ representa la cantidad del número de carga del catión metálico polivalente,

- 40 $n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente previamente pesado,

$z_{S,j}$ representa el número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico,

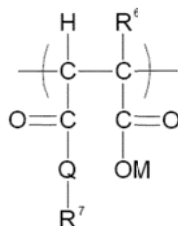
$Z_{s,j}$ representa el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico previamente pesado,

$Z_{A,i}$ representa el número de carga del anión previamente pesado,

$n_{A,i}$ representa el número de moles del anión previamente pesado,

- 5 los índices i , j y l son independientes uno de otro y son un número entero >0 ; i representa la cantidad de cationes metálicos polivalentes de diferente tipo y j representa la cantidad de grupos aniónicos y anionogénicos de diferente tipo, contenidos en el dispersante polimérico, l representa la cantidad de aniones de diferente tipo que pueden formar con el catión metálico una sal de difícil disolución.
- 10 11. Aditivo de acuerdo con la modalidad 10, en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0 a 3, preferentemente 0,1 a 2, particularmente preferible 0,2 a 1,5.
12. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 5 a 11, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfatos, fosfito, borato, aluminato, sulfato y mezclas de los mismos.
13. Aditivo de acuerdo con la modalidad 12, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, silicato, fosfato, aluminato y mezclas de los mismos.
- 15 14. Aditivo de acuerdo con la modalidad 13, en el cual el anión es fosfato.
15. Aditivo de acuerdo con la modalidad 10, en el cual los aniones fosfato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1.
16. Aditivo de acuerdo con la modalidad 10, en el cual el anión es aluminato o carbonato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.
- 20 17. Aditivo de acuerdo con la modalidad 10, en el cual el anión es silicato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.
18. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 5 a 17, en el cual el aditivo no contiene un preparado de una sal de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} y un silicato.
- 25 19. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, que comprende adicionalmente al menos un agente de neutralización.
20. Aditivo de acuerdo con la modalidad 19, en el cual el agente de neutralización es una monoamina orgánica alifática, poliamina alifática, hidróxido de metal alcalino, principalmente hidróxido de sodio o de potasio o amoniaco.
- 30 21. Aditivo de acuerdo con la modalidad 20, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre amoniaco, monohidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, di-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, tri-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, mono-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, di-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, tri-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, alquilenos de C_1 - C_4 -diaminas, (tetra-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4)-alquilenos de C_1 - C_4 -diaminas, polietileniminas, polipropileniminas y mezclas de las mismas.
22. Aditivo de acuerdo con la modalidad 21, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre amoniaco, monohidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, di-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, tri-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4 -aminas, alquilenos de C_1 - C_4 -diaminas, y polietileniminas.
- 35 23. Aditivo de acuerdo con la modalidad 22, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre amoniaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y polietileniminas.
24. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, el cual presenta un valor de pH de 2 a 11,5, preferentemente de 5 a 9 y principalmente de 6 a 8.
- 40 25. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual el dispersante polimérico en calidad de grupo aniónico o anionogénico tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

(Id)



en la cual

R⁶ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado, preferentemente H;

Q representa NR⁷ u O, preferentemente O;

5 R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2 o 3; y

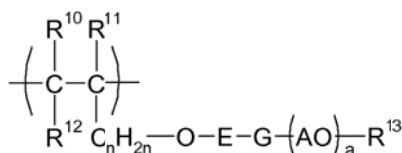
cada M, independientemente uno de otro, representa H o un equivalente de catión.

10 26. Aditivo de acuerdo con la modalidad 25, en el cual el dispersante polimérico en calidad de grupo aniónico o anionogénico tiene al menos una unidad estructural de la fórmula (Ia), en la cual R¹ representa H o CH₃; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Ib), en la cual R³ representa H o CH₃; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Ic), en la cual R⁵ representa H o CH₃ y Z representa O; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Id), en la cual R⁶ representa H y Q representa O.

15 27. Aditivo de acuerdo con la modalidad 25, en el cual el dispersante polimérico en calidad de grupo aniónico o anionogénico tiene al menos una unidad estructural de la fórmula (Ia) en la cual R¹ representa H o CH₃ y XR² representa OM o X representa O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, principalmente 2, y R² representa O-PO₃M₂.

28. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual el dispersante polimérico en calidad de cadena lateral de poliéter tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):

(IIa)



En la cual

20 R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente unos de otros representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;

E representa un grupo alquileo de C₁-C₆, no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o

25 E y G representan conjuntamente un enlace químico;

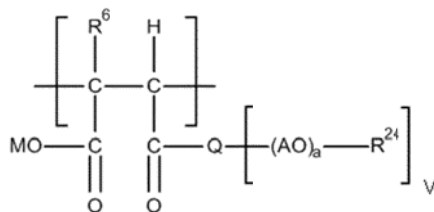
A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅), preferentemente 2 o 3;

n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 0, 1 o 2;

a representa un número entero de 2 a 350, preferentemente 5 a 150;

R¹³ representa H, un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IId)



en la cual

R⁶ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;

Q representa NR¹⁰, N u O;

5 V representa 1, si W = O o NR¹⁰ y representa 2, si W = N;

R¹⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado; y

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H, preferentemente 2 o 3; y

a representa un número entero de 2 a 350, preferentemente 5 a 150.

10 29. Aditivo de acuerdo con la modalidad 28, en el cual el dispersante polimérico en calidad de cadena de poliéter tiene:

(a) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIa), en la cual R¹⁰ y R¹² representan H, R¹¹ representa H o CH₃,

E y G representan conjuntamente un enlace químico, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa 3 a 150,

y R¹³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado; y/o

(b) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIb), en la cual R¹⁶ y R¹⁸ representan H, R¹⁷ representa H o CH₃,

15 E representa un grupo alquileo de C₁-C₆, no ramificado o ramificado, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, L representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, d representa un número entero de 1 a 150, R¹⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado, y R²⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado; y/o

(c) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIc), en la cual R²¹ y R²³ representan H, R²² representa H o CH₃,

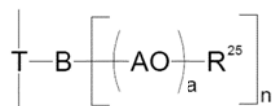
20 A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, y R²⁴ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado; y/o

(d) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIId), en la cual R⁶ representa H, Q representa O, R⁷ representa (C_nH_{2n})_n-O-(AO)_a-R⁹, n representa 2 y/o 3, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 1 a 150 y R⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado.

25 30. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 28 o 29, en el cual el dispersante polimérico comprende al menos una unidad estructural de la fórmula (IIa) y/o (IIc).

31. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 24, en el cual el dispersante polimérico es un producto de policondensación, el cual comprende las unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



30 en la cual

T representa un residuo de fenilo o de naftilo, sustituido o no sustituido, o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

n representa 1 o 2;

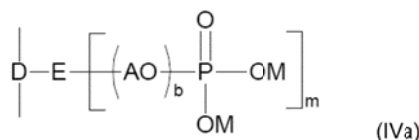
- 5 B representa N, NH o O, con la condición de que n represente 2 si B representa N y la condición de que n represente 1 si B representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

a representa un número entero de 1 a 300, preferentemente 5 a 150;

- 10 R^{25} representa H, un residuo alquilo de C_1 a C_{10} , ramificado o no ramificado, un residuo de cicloalquilo de C_5 a C_8 , residuo arilo o residuo de heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

en el cual la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb)



en la cual

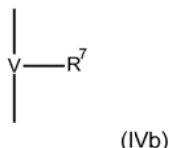
- 15 D representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido o representa un residuo heteroaromático, sustituido o no sustituido, con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

E representa N, NH o O con la condición de que m represente 2 si E representa N y con la condición de que m represente 1 si E representa NH u O;

- 20 A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

b representa un número entero de 1 a 300, preferentemente 1 a 50;

M independientemente entre sí representa H, un equivalente de catión; y



en la cual

- 25 V representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, en cuyo caso V está sustituido opcionalmente por 1 o dos residuos que se seleccionan independientemente entre sí de R^8 , OH, OR^8 , $(CO)R^8$, COOM, $COOR^8$, SO_3R^8 y NO_2 , preferentemente OH, O-alquilo de C_1-C_4 y alquilo de C_1-C_4 ;

R^7 representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M o OPO_3M_2 ;

M representa H o un equivalente de catión; y

- 30 R^8 representa alquilo de C_1-C_4 , fenilo, naftilo, fenilo-alquilo de C_1-C_4 o alquilo de C_1-C_4 -fenilo.

32. Aditivo de acuerdo con la modalidad 31, en el cual T representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, E representa NH u O, A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3 , a representa un número entero de 1 a 150, y R^{25} representa H, o un residuo alquilo de C_1 a C_{10} , ramificado o no ramificado.

- 35 33. Aditivo de acuerdo con la modalidad 31, en el cual D representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, E representa NH u O, A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3 , y b representa un número entero de 1 a 150.

34. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 31 a 33, en el cual T y/o D representan fenilo o naftilo que están sustituidos por 1 o 2 grupos alquilo de C₁-C₄, hidroxilo o 2 grupos alcoxi de C₁-C₄.

35. Aditivo de acuerdo con la modalidad 31, en el cual V representa fenilo o naftilo que está sustituido por 1 o 2 alquilo de C₁-C₄, OH, OCH₃ o COOM, y R⁷ representa COOM o OCH₂COOM.

5 36. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 31 a 35, en el cual el producto de policondensación comprende otra unidad estructural (V) de la fórmula



en la cual

10 R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH₃, COOH o un grupo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido, o un grupo heteroaromático, sustituido o no sustituido, el cual tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S.

37. Aditivo de acuerdo con la modalidad 36, en el cual R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH₃, o COOH, principalmente H o uno de los residuos R⁵ y R⁶ representa H y el otro representa CH₃.

15 38. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 30, en el cual el dispersante polimérico tiene unidades de las fórmulas (I) y (II), principalmente de las fórmulas (Ia) y (IIa).

39. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 30, en el cual el dispersante polimérico tiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIc).

40. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 30, en el cual el dispersante polimérico tiene unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa).

20 41. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 30, en el cual el dispersante polimérico tiene unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).

25 42. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 30, en el cual el dispersante polimérico está compuesto de (i) unidades estructurales aniónicas o anionogénicas, que se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, fosfato-acrilato de hidroxietilo y/o fosfato-metacrilato de hidroxietilo, difosfato-acrilato de hidroxietilo y/o difosfato-metacrilato de hidroxietilo y (ii) unidades estructurales de cadenas naturales de poliéter, que se derivan de alquilo de C₁-C₄-acrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, alquilo de C₁-C₄-metacrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, alquilo de C₁-C₄-acrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, viniloxi-alquileno de C₂-C₄-polietilenglicol, viniloxi-alquileno de C₂-C₄- polietilenglicol-éter de alquilo de C₁-C₄, aliloxi- polietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol-éter de alquilo de C₁-C₄, metaliloxi-polietileno-glicol, metaliloxi- polietilenglicol-éter de alquilo de C₁-C₄, isopreniloxi- polietilenglicol e/o isopreniloxi- polietilenglicol -éter de alquilo de C₁-C₄.

43. Aditivo de acuerdo con las modalidades 42, en el cual el dispersante polimérico está compuesto de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

(i) fosfato-acrilato de hidroxietilo y/o fosfato-metacrilato de hidroxietilo y

(ii) alquilo de C₁-C₄-acrilato de polietilenglicol y/o alquilo de C₁-C₄- metacrilato de polietilenglicol;

35 o

(i) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (ii) alquilo de C₁-C₄-acrilato de polietilenglicol y/o alquilo de C₁-C₄-metacrilato de polietilenglicol; o

(i) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileno de C₂-C₄-polietilenglicol, aliloxipolietilenglicol, metaliloxi-polietileno-glicol e/o isopreniloxi- polietilenglicol.

40 44. Aditivo de acuerdo con la modalidad 42, en el cual el dispersante polimérico está compuesto de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

(i) fosfato-metacrilato de hidroxietilo y (ii) alquilo de C₁-C₄-metacrilato de polietilenglicol o metacrilato de polietilenglicol; o

(i) ácido metacrílico y (ii) alquilo de C₁-C₄-metacrilato de polietilenglicol o metacrilato de polietilenglicol; o

- (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y (ii) viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- 5 (i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) aliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
- 10 45. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 25 a 30, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (I) : (II) es de 1:4 a 15:1, principalmente 1:1 a 10:1.
46. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual el peso molar de las cadenas laterales de poliéter >2.000 g/mol, preferible >4.000 g/mol.
47. Aditivo de acuerdo con la modalidad 46, en el cual el peso molar de las cadenas laterales de poliéter se encuentra en el intervalo de 2000-8000 g/mol, principalmente de 4000-6000 g/mol.
- 15 48. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual la densidad de carga del dispersante polimérico se encuentra en el intervalo de 0.7 - 1.5 mmol/g, preferiblemente entre 0.8 - 1.25 mmol/g.
49. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual el peso molar del dispersante polimérico se encuentra en el intervalo de 10.000 g/mol a 80.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 g/mol a 55.000 g/mol.
- 20 50. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 31 a 37, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (III) : (IV) es de 4:1 a 1:15, principalmente 2:1 a 1:10.
51. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 31 a 37, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (III + IV) : (V) es de 2:1 a 1:3, principalmente 1:0,8 a 1:2.
- 25 52. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 31 a 37, o 50 a 51, en el cual el dispersante polimérico está compuesto de unidades estructurales de las fórmulas (III) y (IV), en las cuales T y D representan fenilo o naftilo, en cuyo caso el fenilo o el naftilo están sustituidos opcionalmente por 1 o 2 grupos alquilo de C₁-C₄, hidroxilo o 2 grupos alcoxi de C₁-C₄, B y E representan O, A representa C_xH_{2x} con x = 2, a representa 3 a 150, principalmente 10 a 150, y b representa 1, 2 o 3.
- 30 53. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, el cual comprende un dispersante polimérico con unidades estructurales de las fórmulas (Ia) a (Id), (IIa) a (IIc) ya mencionadas (éter de policarboxilato o éter de polifosfato) o las fórmulas (III) y (IV) (policondensado), un catión metálico polivalente seleccionado entre Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ y mezclas de los mismos y un anión seleccionado entre fosfato, aluminato, hidróxido y mezclas de los mismos.
54. Aditivo de acuerdo con la modalidad 53, en el cual el preparado comprende:
- a) Éter de policarboxilato + Ca²⁺ + fosfato
- 35 b) Éter de policarboxilato + Ca²⁺ + aluminato
- c) Éter de policarboxilato + Fe³⁺
- d) Éter de policarboxilato + Fe²⁺
- e) Éter de policarboxilato + Al³⁺
- f) Éter de policarboxilato + Al³⁺ + fosfato
- 40 g) Éter de policarboxilato + Fe³⁺ + fosfato
- h) Policondensado + Ca²⁺ + fosfato

- i) Policondensado + Al^{3+}
 - j) Policondensado + Al^{3+} + fosfato
 - k) Éter de polifosfato + Ca^{2+}
 - l) Éter de polifosfato + Al^{3+}
 - 5 m) Éter de polifosfato + Fe^{3+} o Fe^{2+}
 - n) Éter de polifosfato + Ca^{2+} + fosfato.
55. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, que puede obtenerse haciendo precipitar la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico a fin de obtener un preparado de dispersión coloidal de la sal.
- 10 56. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, que puede obtenerse dispersando una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal de dispersión coloidal.
57. Aditivo de acuerdo con la modalidad 55 o 56, en el cual el preparado de dispersión coloidal se mezcla con una gente de neutralización.
- 15 58. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 56, que puede obtenerse peptizando un hidróxido y/u óxido del catión metálico polivalente con un ácido con el fin de obtener un preparado de dispersión coloidal de la sal del catión metálico polivalente.
59. Aditivo de acuerdo con la modalidad 58, en el cual el ácido se selecciona entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido sulfúrico, ácido poli fosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.
- 20 60. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra en el intervalo de 1,01 a 30, preferentemente de 1,01 a 10, particularmente preferible de 1,1 a 8, más preferible de 1,2 a 6 y principalmente 1,25 a 5.
61. Aditivo de acuerdo con la modalidad 60, en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 3, preferentemente de 0,1 a 2, particularmente preferible de 0,2 a 1,5.
- 25 62. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades precedentes, que comprende un preparado de una sal de Al^{3+} .
63. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 61, que comprende un preparado de una sal de Fe^{3+} .
64. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 61 o 63, que comprende un preparado de una sal de Fe^{2+} .
65. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 61, que comprende un preparado de una sal de Ca^{2+} .
- 30 66. Aditivo de acuerdo con una de las modalidades 5 a 65, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, silicato, fosfato y aluminato, principalmente fosfato.
67. Aditivo de acuerdo con la modalidad 66, en el cual el anión es fosfato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1.
68. Aditivo de acuerdo con la modalidad 66, en el cual el anión es aluminato o carbonato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.
- 35 69. Aditivo de acuerdo con la modalidad 66, en el cual el anión es silicato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.
70. Mezcla de material de construcción que comprende un aditivo de acuerdo con una de las modalidades 1 a 69 y un aglutinante seleccionado entre cemento (Portland), arena escoria, cenizas volantes, polvo de silicato, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos quemados, cemento de calcio-aluminato y mezclas de los mismos.
- 40 71. Mezcla de material de construcción de acuerdo con la modalidad 70, que comprenden calidad de aglutinante hidráulico cemento (Portland).
72. Mezcla de material de construcción de acuerdo con la modalidad 70, la cual no comprende esencialmente (0 a 5% en peso) cemento Portland.

De acuerdo con una modalidad, el catión metálico se encuentra una cantidad correspondiente a la siguiente fórmula (a):

$$1 < \frac{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} < 30 \quad (a)$$

en la cual

5 $z_{K,i}$ representa la cantidad del número de carga del catión metálico polivalente,

$n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente, pesado previamente,

$z_{S,j}$ representa la cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico,

10 $z_{S,j}$ representa el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico, pesado previamente,

los índices i y j son independientes uno de otro y un número entero mayor que 0, i representa el número de diferentes tipos de cationes metálicos polivalentes y j representa el número de diferentes tipos de grupos aniónicos y anionogénicos en el dispersante polimérico, y en tal caso z redefine de tal manera que el número de carga para los cationes se refiere siempre a la carga completa formal, es decir $z_{Fe}(FeCl_3)=3$, $z_{Fe}(FeCl_2)=2$. Además, z representa la cantidad de la carga formal de los aniones en caso de máxima desprotonización, es decir $z_{PO_4}(H_3PO_4)=z_{PO_4}(Na_3PO_4)=3$, o $z_{CO_3}(Na_2CO_3)=2$. En el caso de aluminato se establece que $z_{AlO_2}(NaAlO_2)=z_{AlO_2}(NaAl(OH)_4)=1$, en el caso de silicato se establece para todas las especies de silicato que $z_{SiO_3}(Na_2SiO_3)=2$.

En el producto, la suma del número de carga $z_{S,j}$ y el número de moles $n_{S,j}$ en mmol/g del dispersante polimérico puede determinarse de acuerdo con diferentes procedimientos conocidos, por ejemplo mediante la determinación por filtración de densidad de carga con un polication tal como se describe, por ejemplo, en J. Plank et al., Cem. Conr. Res. 2009, 39, 1-5. Además, el experto en la materia familiarizado con el estado de la técnica es capaz de determinar este valor en un cálculo simple (véase cálculo para el ejemplo 41) a partir de los pesajes iniciales de monómero para la síntesis del polímero de peine polimérico. Finalmente es posible obtener experimentalmente el valor numérico en el producto de la suma de z_s y n_s determinando las proporciones de las unidades estructurales del polímero mediante espectroscopia de resonancia magnética (NMR). Para este propósito se utiliza principalmente la integración de las señales en el espectro de 1H -RMN de un polímero de peine.

El catión metálico polivalente se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionado entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos, particularmente preferible seleccionado entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos y principalmente seleccionados entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , y mezclas de los mismos.

Preferiblemente se selecciona un contraión de la sal de catión metálico polivalente empleado de tal manera que las sales sean bien hidrosolubles; la solubilidad en condiciones estándar, de 20 °C y presión atmosférica, es preferiblemente superior a 10 g/l, particularmente preferible superior a 100 g/l y principalmente preferible superior a 200 g/l. El valor numérico se refiere en este caso al equilibrio de la solución $(MX = M^{n+} + X^{n-})$, donde M^{n+} : catión metálico; X^{n-} : anión) de la sustancia pura de la sal en agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica y no tome en consideración los efectos por equilibrios de protonización (valor de pH) y equilibrios de formación de complejo.

Los aniones son preferiblemente sulfato o un contraión cargado una sola vez, preferiblemente un nitrato, acetato, formiato, hidrosulfato, haluro, halogenato, pseudohaluro, metano-sulfonato y/o amidosulfonato. De la serie de los haluros particularmente se prefiere cloruro. Los pseudo haluros incluyen cianuro, azida, cianato, tiocianato, fulminato. Las sales dobles también pueden usarse como sal de metal. Las sales dobles son sales que tienen varios cationes diferentes. Un ejemplo es alumbre $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, el cual es adecuado como sal de aluminio. Las sales de catión metálico con los contraiones ya mencionados son bien hidrosolubles y, por lo tanto, son particularmente bien adecuados ya que pueden establecerse en concentraciones superiores de las soluciones acuosas de sal metálica (como reactante).

Como cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico se denomina aquel número de carga que se encuentra al desprotonizar completamente los grupos anionogénicos.

Los grupos aniónicos son los grupos ácidos desprotonizados contenidos en el dispersante polimérico. Los grupos anionogénicos son los grupos ácidos contenidos en el dispersante polimérico. Los grupos que son simultáneamente aniónicos y anionogénicos, tales como los residuos de ácido polibásicos desprotonizado parcialmente, se asignan

exclusivamente a los grupos aniónicos al formar la suma de cantidades de sustancia de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico.

5 Como cationes metálicos polivalentes de diferentes tipos se denominan cationes metálicos polivalentes de diversos elementos. Además, como cationes metálicos polivalentes de tipos diferentes también se denominan los cationes metálicos de los mismos elementos con diferente número de carga.

De diferente tipo se denominan grupos aniónicos y anionogénicos del dispersante polimérico que no pueden convertirse unos en otros mediante protonización.

10 La proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra preferiblemente en el intervalo de >1 a 30 o 1,01 a 10. De modo particularmente preferido, la proporción se encuentra en el intervalo de 1,01 a 8 o 1,1 a 8 o 1,01 a 6 o 1,1 a 6 o 1,2 a 6 y principalmente en el intervalo de 1,01 a 5 o 1,1 a 5 o 1,2 a 5 o 1,25 a 5.

Incluso si se presenta una cantidad sobre-estequiométrica del catión metálico polivalente, una parte de los grupos ácidos del dispersante polimérico puede estar presente como grupos anionogénicos.

15 En una modalidad preferida, el aditivo para composiciones de fraguado hidráulico comprende al menos un anión que es capaz de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente, en cuyo caso una sal de difícil disolución se denomina una sal cuya solubilidad en agua, en condiciones estándar de 20 °C y presión atmosférica, es inferior a 5 g/l, preferiblemente inferior a 1 g/l.

20 De acuerdo con una modalidad, el anión se selecciona entre carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato y sulfato. El anión se selecciona preferiblemente entre carbonato, silicato, fosfato y aluminato, particularmente preferible el anión es fosfato. La fuente de aniones es preferiblemente un ácido hidrosoluble o una sal hidrosoluble; ácido hidrosoluble o sal hidrosoluble se refieren a una solubilidad en agua, en condiciones estándar de 20 °C y presión atmosférica, de más de 20 g/l, preferiblemente más de 100 g/l.

De acuerdo con otra modalidad, el anión se presenta en una cantidad correspondiente a la siguiente fórmula (b):

$$0 \leq \frac{\sum_i z_{A,i} * n_{A,i}}{\sum_j z_{K,j} * n_{K,j}} < 3 \quad (b)$$

en la cual

25 $z_{k,i}$ representa la cantidad del número de carga del catión metálico polivalente,

$n_{k,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente, pesado inicialmente,

$z_{A,i}$ representa el número de carga del anión pesado inicialmente,

$n_{A,i}$ representa el número de moles de la unión pesado inicialmente.

30 La proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0 a 3, preferentemente 0,1 a 2, particularmente preferible 0,2 a 1,5. En tal caso, cada intervalo mencionado para la fórmula (a) puede combinarse con cada intervalo para la fórmula (b).

35 Los aniones mencionados incluyen también los aniones poliméricos de boro, silicato y oxalato así como los polifosfatos. Por el término "aniones poliméricos" se entienden aniones que además de átomos de oxígeno comprenden al menos dos átomos de la serie de boro, carbono, silicio y fósforo. De modo particularmente preferido son oligómeros con una cantidad de átomos entre 2 y 20, principalmente preferible 2 a 14 átomos y de la manera más preferida 2 a 5 átomos. La cantidad de los átomos en el caso de los silicatos se encuentra de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 14 átomos de silicio y en el caso de los polifosfatos de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 5 átomos de fósforo.

40 El silicato preferido es Na_2SiO_3 y vidrio soluble con un módulo definido como la proporción de SiO_2 a óxidos de metal alcalino en el intervalo de 1 / 1 a 4 / 1, particularmente preferible 1 / 1 a 3/1.

En el caso de los silicatos es posible que una parte de los átomos de silicio del silicato se reemplace por aluminio. De la clase de los aluminosilicatos se conocen los correspondientes compuestos. Se prefiere que el contenido de aluminio sea inferior a 10% molar respecto de la suma de silicio y aluminio; de modo particularmente preferido el contenido de aluminio es igual a cero.

45 Ha probado ser ventajoso cuando el anión es fosfato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1.

También ha demostrado ser ventajoso cuando el anión es aluminato o carbonato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.

También ha demostrado ser ventajoso cuando el anión es silicato y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2.

5 El contraíón de la sal de anión que puede formar una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente es preferiblemente un catión cargado una vez o un protón, preferiblemente un catión de metal alcalino y/o un ion amonio. El ion amonio también puede comprender un ion de amonio orgánico, por ejemplo iones de alquilo-amonio con uno a cuatro residuos de alquilo. El residuo orgánico también puede ser de naturaleza aromática o comprender residuos aromáticos. El ion amonio también puede ser un alcanolamónio.

10 El aditivo para composiciones de fraguado hidráulico puede comprender adicionalmente al menos un agente de neutralización.

15 El agente de neutralización es preferiblemente una amina orgánica, una poliamina o amoniaco ya que estos agentes de neutralización impiden de modo más eficiente la coagulación de sal que se precipita. Aminas orgánicas adecuadas son principalmente una monoamina alifática o poliamina alifática. Las poliaminas también son diaminas o triaminas

En las fórmulas mencionadas, M representa preferentemente un ion de metal alcalino, principalmente el ion de sodio, $\frac{1}{2}$ ion de metal alcalinotérreo (es decir un equivalente), principalmente $\frac{1}{2}$ ion de calcio, el ion de aluminio o un ion de amonio inorgánico, tal como alquilamina de C₁-C₄ o una mono-hidroxi- alquilamina de C₁-C₄.

20 El agente neutralizante se selecciona preferiblemente entre amoniaco, mono-hidroxi-alquilaminas de C₁-C₄, dihidroxi- alquilaminas de C₁-C₄, tri-hidroxi- alquilaminas de C₁-C₄, mono- alquilaminas de C₁-C₄, di-alquilaminas de C₁-C₄, tri- alquilaminas de C₁-C₄, alquilendiaminas de C₁-C₄, (tetra-hidroxi-alquilaminas de C₁-C₄)- alquilendiaminas de C₁-C₄, polietileniminas, polipropileniminas y mezclas de las mismas.

25 De modo particularmente preferido el agente de neutralización se selecciona entre amoniaco, mono-hidroxi-alquilaminas de C₁-C₄, di-hidroxi-alquilaminas de C₁-C₄, tri-hidroxi-alquilaminas de C₁-C₄, alquilendiaminas de C₁-C₄, y polietileniminas.

Agentes de neutralización principalmente preferidos se seleccionan entre amoniaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y polietileniminas.

El aditivo para las composiciones de fraguado hidráulico tiene preferiblemente un valor de pH de 2 a 11,5, preferentemente 5 a 9, principalmente 6 a 8.

30 Los grupos aniónicos y anionogénicos son preferentemente grupos carboxilo, carboxilato o fosfato, grupos hidrofosfato o dihidrofosfato.

En una modalidad, el dispersante polimérico tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) generales previamente definidas, en las cuales las unidades estructurales (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de la molécula polimérica individual como también entre moléculas poliméricas diferentes.

35 La unidad estructural de acuerdo con la fórmula Ia es de modo particularmente preferido una unidad de ácido metacrílico o ácido acrílico; la unidad estructural de acuerdo con la fórmula Ic es una unidad de anhídrido maleico y la unidad estructural según la fórmula Id es una unidad de ácido maleico o de monoéster de ácido maleico.

40 Si los monómeros (I) son fosfatos o fosfonatos, éstos también pueden comprender los respectivos di- y tri-ésteres así como los mono ésteres del ácido difosfórico. Estos se generan en general durante la esterificación de alcoholes orgánicos con ácido fosfórico, ácido poli fosfórico, óxidos de fósforo, haluros de fósforo u oxihaluros de fósforo, o bien los correspondientes compuestos de ácido fosfónico además del monoéster en diferentes contenidos, por ejemplo 5-30% molar de diéster y 1-15% molar de triéster así como 2-20% molar del monoéster del ácido difosfórico.

45 En una modalidad el dispersante polimérico tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId) generales antes definidas. Las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y (IId) generales pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de una molécula individual del polímero, como también entre distintas moléculas de polímero. Todas las unidades estructurales A pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de cadenas laterales individuales de poliéter, como también entre diferentes cadenas laterales de poliéter.

50 La unidad estructural de acuerdo con la fórmula IIa es preferiblemente una unidad de isoprenilo alcoxilado, éter de hidroxibutilvinilo alcoxilado, alcohol alcoxilado (met)alílico, o una unidad vinilada de metilpolialquilenglicol, respectivamente de preferencia con una media aritmética de 2 a 350 grupos de óxido alquilenos.

De acuerdo con una modalidad, el dispersante polimérico contiene las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II). Además de las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II), el dispersante polimérico también puede contener otras unidades estructurales que se derivan de monómeros polimerizables por radicales libres tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilamida, (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₄, estireno, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido (met)alilosulfónico, ácido vinilosulfónico, acetato de vinilo, acroleína, N-vinilformamida, vinilpirrolidona, alcohol (met)alílico, isoprenol, 1-butilvinil-éter, isobutilvinil-éter, aminopropilvinil-éter, etilenglicol-monovinil-éter, 4-hidroxibutil-monovinil-éter, (met)acroleína, crotonaldehído, maleato de dibutilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, etc.

El peso molecular M_w medio de la sal del catión metálico polivalente y del dispersante polimérico, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), se encuentra en general en el intervalo de aproximadamente 15 000 a aproximadamente 1 000 000.

El peso molecular M_w medio del dispersante polimérico (polímero de peine), preferiblemente del polímero de peine hidrosoluble, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), es preferiblemente de 5 000 a 200 000 g/mol, particularmente preferible de 10 000 a 80 000 g/mol, y muy particularmente preferible de 15 000 a 70 000 g/mol. La determinación del peso molecular se efectuó tal como se describe más detalladamente a continuación.

El polímero peine cumple preferiblemente los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

La preparación de los dispersantes poliméricos que contienen las unidades estructurales (I) y (II) se efectúa de manera habitual, por ejemplo mediante polimerización por radicales libres. Ésta se describe, por ejemplo, en los documentos EP0894811, EP1851256, EP2463314, EP0753488.

En una modalidad, el dispersante polimérico comprende un producto de policondensación que comprende las unidades estructurales (III) y (IV) anteriormente definidas.

Las unidades estructurales T y D en las fórmulas generales (III) y (IV) del producto de policondensación se derivan preferentemente de fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, ácido fenoxiacético, ácido salicílico preferiblemente de fenilo, en cuyo caso T y D pueden seleccionarse de modo independiente uno de otro y también pueden derivarse respectivamente de una mezcla de los residuos mencionados. Los grupos B y E representan de modo independiente uno de otro preferiblemente O. Todas las unidades estructurales A pueden ser iguales o diferentes, tanto dentro de cadenas laterales individuales de poliéter como también entre diferentes cadenas laterales de poliéter. En una modalidad particularmente preferida, A representa C₂H₄.

En la fórmula general (III) a representa preferentemente un número entero de 1 a 300 y principalmente 5 a 150, y en la fórmula general (IV) b representa preferentemente un número entero de 1 a 300, principalmente 1 a 50 y particularmente preferible 1 a 10. Además, los residuos de las fórmulas generales (III) o (IV) independientemente entre sí pueden tener respectivamente la misma longitud de cadena, en cuyo caso a y b se representan respectivamente por medio de un número. Por lo regular en tal caso es conveniente cuando se encuentran presentes mezclas respectivas con diferentes longitudes de cadena de modo que los residuos de las unidades estructurales en el producto de policondensación para a independientemente para b tienen diferentes valores de número.

En general, el producto de policondensación de la invención tiene un peso molecular medio en peso de 5000 g/mol a 200 000 g/mol, preferentemente 10 000 a 100 000 g/mol y particularmente preferible 15 000 a 55 000 g/mol.

La proporción molar de las unidades estructurales (III):(IV) normalmente es de 4:1 a 1:15 y preferentemente 2:1 a 1:10. Es ventajoso disponer de un relativamente alto contenido de unidades estructurales (IV) en el producto de policondensación puesto que una carga negativa relativamente alta de los polímeros tiene una buena influencia en la estabilidad del preparado acuoso de dispersión coloidal. La proporción molar de las unidades estructurales (IVa):(IVb), si se encuentran ambas contenidas, es normalmente de 1:10 a 10:1 y preferentemente de 1:3 a 3:1.

En una modalidad preferida de la invención, el producto de policondensación contiene otra unidad estructural (V), que se representa mediante la siguiente fórmula:



en la cual

R⁵ representa H, CH₃, COOH o fenilo o naftilo, sustituidos o no sustituidos;

R⁶ representa H, CH₃, COOH o fenilo o naftilo, sustituidos o no sustituidos.

R⁵ y R⁶ representan preferiblemente H o uno de los residuos R⁵ y R⁶ representa H y el otro representa CH³.

Normalmente, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes en la unidad estructural (V) y representan H, COOH y/o metilo. De manera muy particularmente preferida es H.

5 En otra modalidad, la proporción molar de las unidades estructurales [(III) + (IV)]: (V) en el policondensado es de 2:1 a 1:3, preferible de 1:0,8 a 1:2.

Los policondensados se preparan normalmente de acuerdo con un procedimiento en el cual se hacen reaccionar entre sí los compuestos que forman la base de las unidades estructurales (III), (IV) y (V). La preparación de los policondensados se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2006/042709 y WO 2010/026155.

10 Preferentemente, el monómero con un grupo ceto es un aldehído o una cetona. Ejemplo de los monómeros de la fórmula (V) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxílico y/o benzaldehído. Se prefiere formaldehído.

El dispersante polimérico de la invención también puede estar presente en forma de sus sales tales como, por ejemplo, la sal de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o calcio; preferentemente como la sal de sodio y/o de calcio.

15 El preparado contiene preferiblemente las siguientes combinaciones de dispersante polimérico con unidades estructurales de las fórmulas (Ia) a (Id), (IIa) a (IIc) antes mencionadas (éter de policarboxilato o éter de polifosfato) así como de las fórmulas (III) y (IV) (policondensado), sal de catión metálico y opcionalmente compuesto de anión:

a) Éter de policarboxilato + Ca²⁺ + fosfato

b) Éter de policarboxilato + Ca²⁺ + aluminato

c) Éter de policarboxilato + Fe³⁺ + NH₄OH

20 d) Éter de policarboxilato + Fe²⁺

e) Éter de policarboxilato + Al³⁺

f) Éter de policarboxilato + Al³⁺ + fosfato

g) Éter de policarboxilato + Fe³⁺ + fosfato

h) Policondensado + Ca²⁺ + fosfato

25 i) Policondensado + Al³⁺

j) Policondensado + Al³⁺ + fosfato

k) Éter de polifosfato + Ca²⁺

l) Éter de polifosfato + Al³⁺

m) Éter de polifosfato + Fe³⁺ o Fe²⁺

30 n) Éter de polifosfato + Ca²⁺ + fosfato

Los aditivos contienen preferiblemente en cuenta a 95% de agua y 5 a 50% de sólidos, particularmente preferible 45-85% de agua y 15 a 45% de sólidos. Los sólidos comprenden en este caso el polímero así como la sal de catión metálico polivalente y opcionalmente otra sal de aniones cuyo anión forma una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente.

35 El aditivo de la invención puede presentarse como producto acuoso en forma de una solución, emulsión o dispersión o en forma sólida, por ejemplo como polvo, después de una etapa de secado. El contenido de agua del aditivo en forma sólida es entonces preferiblemente de menos de 10% en peso, particularmente preferible de menos de 5% en peso. También es posible reemplazar una parte del agua, preferentemente hasta 10% en peso, por solventes orgánicos. Son ventajosos los alcoholes como etanol, (iso)propanol y 1-butanol, incluidos sus isómeros. También puede usarse acetona. Empleando los solventes orgánicos pueden afectarse la solubilidad y por lo tanto la conducta de cristalización de las sales de la invención.

40

El preparado de la invención tiene un valor medio de distribución de tamaños de partícula de 10 nm a 100 μm, preferiblemente 10 nm a 500 nm, tal como se mide mediante la dispersión de luz dinámica, véase sección de ejemplos.

- La preparación de los aditivos de la invención se efectúa poniendo en contacto la sal del catión metálico polivalente y el dispersante polimérico en medio acuoso, en forma sólida o en forma de polímero fundido. Se usa preferentemente en una sal hidrosoluble del catión metálico polivalente. La sal del catión metálico puede proporcionarse en forma sólida, pero de manera conveniente como solución o suspensión acuosa. Por lo tanto es posible adicionar la sal de catión metálico en forma de polvo, de solución acuosa o también de suspensión acuosa a una solución acuosa de un dispersante.
- La sal de anión hidrosoluble también puede emplearse tanto en forma sólida (preparación in situ de una solución, o puesta en contacto con el polímero fundido), así como también preferiblemente en forma de una solución acuosa.
- Un aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico puede obtenerse haciendo precipitar la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico, en cuyo caso se obtiene un preparado de la sal en forma de dispersión coloidal. Con la precipitación de la sal del catión metálico polivalente se denomina aquí la formación de partículas de sal en forma de dispersión coloidal que se dispersan por parte del dispersante polimérico y cuya coagulación posterior se impide.
- De modo independiente de si la sal del catión metálico polivalente se precipita en presencia del dispersante polimérico o de zinc una sal recién precipitada del catión metálico polivalente se dispersa en presencia del dispersante polimérico, el aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse mezclando el preparado adicionalmente con una gente de neutralización tal como se describió antes.
- Un aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse tratando un hidróxido y/u óxido del catión metálico polivalente con un ácido con el fin de obtener un preparado disperso a nivel coloidal de la sal del catión metálico polivalente, en cuyo caso el ácido se selecciona preferentemente entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosfórico.
- La preparación del aditivo se efectúa en general mezclando los componentes que se encuentran presentes preferiblemente como solución acuosa. En tal caso el dispersante polimérico (polímero de peine) y el catión metálico polivalente se mezclan preferiblemente y después se adiciona el anión que es capaz de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente. De acuerdo con otra modalidad primero se mezclan el dispersante polimérico (polímero de peine) y el anión que es capaz de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente y después se adiciona el catión metálico polivalente. Para ajustar el valor de pH puede adicionarse luego un ácido o una base. La mezcla de los componentes se efectúa en general a una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C, convenientemente a 10 a 40°C y principalmente a temperatura ambiente (ca. 20-30°C).
- Un aditivo de la invención para las composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse dispersando una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal que está disperso a nivel coloidal. Por recién precipitado se entiende aquí inmediatamente a continuación de la precipitación, es decir en el transcurso de aproximadamente 5 minutos, preferentemente 2 o 1 minutos.
- La preparación puede efectuarse de modo continuo o discontinuo. La mezcla de los componentes se efectúa en general en un reactor con dispositivo mecánico para agitar la velocidad de agitación del dispositivo para agitar puede encontrarse entre 10 rpm y 2000 rpm. Pero también es posible mezclar las soluciones con ayuda de un mezclador rotor-estator el cual puede tener velocidades de agitación en el intervalo de 1000 a 30.000 rpm. Además también pueden usarse otras geometrías de mezcla, tales como por ejemplo un proceso continuo en el cual se mezclen las soluciones por medio de un mezclador Y.
- Opcionalmente también puede seguir otra etapa de procedimiento para secar el polímero de peine modificado de manera inorgánica. El secado puede efectuarse mediante secado por rodillos, secado por aspersion, secado en el procedimiento de lecho fluidizado, mediante secado a granel a temperatura elevada o mediante otros procesos habituales de secado. El intervalo preferido de la temperatura de secado se encuentra entre 50 y 230 °C.
- El aditivo según la invención para composiciones de fraguado hidráulico puede usarse como retenedor de consistencia (slump retainer) en mezclas de materiales de construcción que contienen agua, las cuales contienen un aglutinante hidráulico, en cuyo el aglutinante hidráulico se selecciona entre cemento (Portland), sal de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de calcio-aluminato o mezclas de dos o más de estos componentes.
- Por el término del retenedor de consistencia en esta solicitud debe entenderse que los aditivos, durante un tiempo de tratamiento de hasta 90 minutos, preferiblemente hasta 60 minutos, después de mezclar la mezcla de materiales de construcción con agua, producen un asentamiento de la suspensión de aglutinante que es tan suficiente como es posible para las condiciones del caso de aplicación en cuestión, es extremadamente alto y en particular no desciende de modo esencial durante el período de tiempo ya mencionado. Los aditivos hacen posible establecer un perfil de propiedades cortado a la medida de la aplicación respectiva. Además, es posible añadir el aditivo no

solamente durante la producción de mortero o de concreto sino ya durante la producción del cemento mismo. Luego, el aditivo cumple simultáneamente la función de un asistente de molienda.

5 Los aditivos de concreto pueden contener todavía otros componentes en adición al preparado disperso coloidal de la invención hecho de fluidificante polimérico, catión metálico polivalente y anión de la invención. Estos otros componentes comprenden fluidificantes reductores de agua tales como, por ejemplo, sulfonato de lignina, condensados de sulfonato de naftalina, resinas de melamina sulfonadas o ésteres de poli-carboxilatos convencionales, así como agentes antiespumantes, formadores de poros de aire, retardantes, reductores de encogimiento y/o acelerantes de endurecimiento.

10 La invención también se refiere a una mezcla de material de construcción que comprende al menos un aditivo de la invención y al menos un aglutinante. El aglutinante se selecciona preferentemente de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, pozolanas naturales, esquistos bituminosos quemados, cemento de calcio-aluminato y mezclas de los mismos. Adicionalmente, la mezcla de material de construcción puede comprender componentes habituales tales como aceleradores de curado, retardantes de curado, modificadores de arcilla, reductores de encogimiento, inhibidores de corrosión, productos para incrementar la resistencia, reductores de agua, etcétera.

15 La dosificación del aditivo de la invención asciende en general a 0,1 a 4 % en peso en calidad de sólido, y respecto del contenido de cemento de la mezcla de material de construcción. En tal caso, la dosificación puede efectuarse como un preparado acuoso disperso en forma de coloide o como un sólido seco, por ejemplo en forma de un polvo.

Ejemplos

20 Cromatografía de permeación en gel

La preparación de muestras para la determinación de peso molar se efectuó disolviendo la solución polimérica en el regulador de pH de GPC, para producir una concentración polimérica en el regulador de pH de GPC de 0,5 % en peso. Después, esta solución fue filtrada a través de un filtro de jeringa con membrana de poliéter sulfona y un tamaño de poro de 0,45 µm. El volumen de inyección de este filtrado fue de 50-100 µl.

25 La determinación de los pesos moleculares medios se efectuó en un instrumento de GPC de la compañía Waters con el nombre de modelo Alliance 2690, con un detector de ultravioleta (Waters 2487) y detector de infra-rojo (Waters 2410).

Columnas: Shodex SB-G Guard Column para SB-800 HQ series

Shodex OHpak SB 804HQ y 802.5HQ

30 (gel PHM, 8 x 300 mm, pH 4,0 a 7,5)

Eluyente: mezcla acuosa de metanol/formiato de amonio de 0,05 M = 80:20 (partes por volumen)

Tasa de flujo: 0,5 ml/min

Temperatura: 50° C

Inyección: 50 a 100 ml

35 Detección: IR y UV

Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron en relación con los estándares de polietilenglicol de la empresa PSS Polymer Standards Service GmbH.

40 Las curvas de distribución de peso molecular de los estándares de polietilenglicol se determinaron por medio de dispersión de luz. Las masas de los estándares de polietilenglicol fueron de 682 000, 164 000, 114 000, 57 100, 40 000, 26 100, 22 100, 12 300, 6 240, 3 120, 2 010, 970, 430, 194, 106 g/mol.

Dispersión de luz dinámica

La distribución de tamaño de partícula se determina usando un Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH, Rigipsstr. 19, 71083 Herrenberg). El software utilizado para medir y evaluar es el paquete de software de Malvern que pertenece al equipo.

45 El principio de medición se basa en la dispersión de la luz dinámica, principalmente en retro-dispersión no invasiva. La distribución de tamaño de partícula medida corresponde al diámetro hidrodinámico D_h del conglomerado

compuesto por el polímero de peine, es decir el reductor de agua y el núcleo inorgánico que se compone de cationes según la invención y los aniones según la invención.

5 Los resultados de las mediciones son una distribución de intensidad frente al tamaño de partícula. A partir de esta distribución se determina un tamaño medio de partícula mediante el software. El algoritmo utilizado se almacena en el software de Malvern. Las muestras han sido medidas después de 1 a 10 días. Para la medición se usan soluciones al 0,1% en peso de los conglomerados compuestos por reductores de agua y catión según la invención y anión según la invención. En calidad de solvente se usa agua Milli-Q, es decir agua ultra pura que tiene una resistencia de 18.2 mΩ cm. La muestra se introduce a una cubeta plástica desechable y se mide a una temperatura de 25 °C. Se llevan a cabo 10 corridas/medición y de a 2 mediciones por muestra. Se evaluaron solamente aquellos resultados que presentaron una calidad de datos suficientemente alta, es decir los que correspondían a los estándares del software del instrumento.

Instructivo general - secado por pulverización

15 Los aditivos de la invención pueden convertirse en forma de polvo mediante secado por pulverización. En tal caso las soluciones o suspensiones acuosas de los aditivos de la invención se secan con un secador por pulverización (por ejemplo el modelo Mobil Minor de la compañía GEA Niro) a una temperatura de entrada de aproximadamente 230 °C y una temperatura de salida de aproximadamente 80 °C. Para este propósito se mezclaron las soluciones acuosas previamente con 1% en peso (respecto del contenido de sólidos de la solución acuosa) de una mezcla de Additin RC 7135 LD (antioxidante; Rhein Chemie GmbH) y un solvente inmiscible con agua a base de polietilenglicol (respectivamente 50% en peso). Los polvos obtenidos se mezclan con 1% en peso de ácido silícico altamente dispersado (N20P, Wacker Chemie AG), se muelen con un molino Retsch Grindomix RM 200 durante 10 segundos y se filtran usando un tamiz de 500 µm.

Síntesis del polímero

25 El polímero de peine P1 se basa en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutilpolietilenoeglicol - 5800. La proporción molar del ácido acrílico al ácido maleico es de 7. Mw = 40.000 g/mol y se determinó mediante GPC. El contenido de sólidos es de 45% en peso. La síntesis se describe, por ejemplo, en el documento EP0894811.

El polímero de peine P2 se encuentra presente en forma de una solución acuosa neutra de un polímero compuesto por ácido acrílico, ácido maleico y viniloxibutilpolietilenglicol-1100. La proporción molar del ácido acrílico al ácido maleico es de 6,5. El peso molecular Mw es de 26.000 g/mol y el contenido de sólidos es de 44%.

30 El polímero de peine P3 es un condensado de los bloques de construcción fenolPEG5000 y fenoxietanol fosfato. El peso molecular es de 23.000 g/mol. La síntesis se describe en el documento DE102004050395. El contenido de sólidos es de 31%.

Lupazol FG es un producto comercial de la compañía BASF SE. Se trata de una polietilenimina con la masa molar Mw=800 g/mol.

35 Polímeros de peine P4 que contiene ácido fosfórico

40 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios puertos de alimentación se cargaron 180 g de agua desionizada y se ajustaron a una temperatura de inicio de polimerización de 80 °C (carga inicial). En un recipiente de alimentación separado, se mezclaron 4669 g de una solución acuosa al 25,7% de metacrilato de metilpolietilenglicol (5.000) con 297,6 g de fosfato metacrilato de hidroxietilo (fosfato HEMA) y 190,2 g de una solución al 20% de NaOH (corresponde a la solución A). En otro recipiente de alimentación separado se mezclaron 13,71 g de peroxodisulfato de sodio con 182,1 g de agua (solución B). En un tercer punto de alimentación se producen una solución (solución C) al 25% con 13,2 g de 2-mercaptoetanol y 39,6 g de agua desionizada.

45 Después de producir las soluciones A, B y C se inició al mismo tiempo la adición de todas las tres soluciones a la carga inicial agitada. En tal caso, todas las adiciones se dosificaron linealmente a la carga inicial durante un lapso de tiempo de 60 minutos.

50 Después de finalizar la adición, la temperatura se dejó por otros 30 minutos a 80 °C, después de lo cual se dejó enfriar la solución y se neutralizó hasta un pH de 7,3 con solución acuosa de hidróxido de sodio al 50%. El copolímero resultante se obtuvo como una solución transparente que tenía un contenido de sólidos de 27,8 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en Mw 39.000 g/Mol, Mp 34.000 g/Mol y la polidispersidad fue de 1,55.

Polímero P5

5 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios puertos de alimentación, se cargaron inicialmente 510 g de agua desionizada se calentó a una temperatura de inicio de polimerización de 80 °C (carga inicial). En un recipiente de alimentación separado se mezclaron 5010 g de una solución acuosa al 47,9% de metilpolietilenglicol(5.000) acrilato (Visiomer MPEG5005-MA-W de Evonik, que contiene además del MPEG5000-metacrilato adicionalmente 60,5g de ácido metacrílico (703 mmol)) con 250,2 g (2909mmol) de ácido metacrílico. En un recipiente de alimentación separado se mezclaron 31,99 g de peroxodisulfato de sodio con 424,97 g de agua (solución B). En una tercera alimentación se produjo una solución (solución C) al 25% con 25,0 g de 2-mercaptoetanol y 75,0 g de agua desionizada.

10 Después de preparar las soluciones A, B y C simultáneamente se inició con la adición de todas las tres soluciones a la carga inicial agitada. En este caso, todas las adiciones fueron dosificadas linealmente a la carga inicial durante un lapso de tiempo de 60 minutos.

Después de finalizar la adición se dejó la temperatura por otros 30 minutos a 80 °C, se enfrió la solución. Se obtuvieron 6327g de solución transparente con un contenido de sólidos de 42,75 %. Este lote no se neutralizó sino se dejó en forma acuosa ácida. El peso molecular estuvo en Mw 35.000 g/mol con una polidispersidad de 1,65.

15 Polímero P6

20 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l con termómetro, condensador de reflujo y una conexión para otras alimentaciones se cargaron inicialmente 1000 g de agua, 700 g de viniloxibutilpolietilenglicol (VOBPEG 5800) (120.7 mmol), 0,02 g de FeSO₄, 1,8 g de mercaptoetanol y 10 g de Brüggolit FF06 (agente de reducción a base de ácido sulfínico; Brüggemann KG). A continuación se adicionaron 47,4 g de ácido acrílico (99%, 651.8 mmol) y 5 g de H₂O₂ al 50%. Después de 30 minutos se alcanzó un pH de 4,3 y la solución del polímero tenía un contenido de sólidos de 43,0 %. El peso molecular estaba en 70 000 g/mol.

Cálculo ejemplar de la densidad de carga:

$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} \text{ en mmol por gramo de polímero} = \frac{n(\text{número de moles de pesaje de monómero ácido en mmol}) \cdot \text{número de carga de monómero ácido}}{m(\text{masa de solución de polímero en g}) \cdot \text{contenido de sólidos de la solución de polímero en \%}}$$

Cálculo ejemplar para el polímero P5 (para las cantidades pesadas inicialmente véase síntesis de polímero)

25
$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} = \frac{(703 \text{ mmol} + 2909 \text{ mmol}) \cdot 1}{(6327 \text{ g} \cdot 42,75\%/100)} = 1,335 \text{ mmol / g}$$

Cálculo ejemplar para el polímero P6

$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} = \frac{(651.8 \text{ mmol}) \cdot 1}{(1764 \text{ g} \cdot 43\%/100)} = 0,859 \text{ mmol / g}$$

Cálculo ejemplar de la fórmula (a) con base en el ejemplo 41:

30 De la tabla de pesaje se tomaron las masas correspondientes: masa de polímero P5 13,9 g y masa de nitrato de aluminio nonahidrato 15,2 g.

Por consiguiente

$$n_K = 15,2 \text{ g} / 375 \text{ g/mol} = 40,5 \text{ mmol},$$

$$n_S = 13,9 \text{ g} \cdot 1,335 \text{ mmol/g} = 18,56 \text{ mmol}$$

y

35
$$\frac{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} = \frac{40,5 \text{ mmol} \cdot 3}{18,56 \text{ mmol} \cdot 1} = 6,55$$

Tabla 1: Datos físicos de los polímeros de referencia

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
$\sum jz_s, j \beta n_{s,j}$ en mmol por gramo de polímero	0,93	1,33	0,745	1,38	1,335	0,859
Mw (GPC)	40000	26000	23000	39000	35000	70000
DLS (Dh , nm)	11,3	8	10,3	10,7	10,4	14,7

Ejemplos de la preparación de aditivos según la invención

Instrucciones:

- 5 Las soluciones acuosas de los polímeros de tipo peine se mezclan con las sales de catión metálico según la invención, los compuestos de aniones según la invención, así como opcionalmente una base o un ácido para ajustar el valor de pH mientras se agita. El mezclado se realiza en un reactor de vidrio de doble camisa de 1 l, con una temperatura ajustada a 20 °C, con un agitador de palas a 300 rpm. La secuencia de adición se indica en la tabla por medio de un código de letras. P representa la solución acuosa el polímero de tipo peine, K representa la sal de catión metálico según la invención, A representa el compuesto de anión de la invención y B y S representan la base y el ácido, respectivamente. Si se indica un índice, éste se refiere a la secuencia de adición de dos componentes del mismo tipo. Un código de PK₁K₂AB significa, por ejemplo, que se introduce el polímero P, después se adiciona la sal de catión metálico K₁, seguida de las sales de catión metálico K₂. A continuación se efectúa la adición de compuestos de aniones A y la adición de la base B las cantidades se refieren siempre a los contenidos de sólidos. También se indica el valor final de pH de las soluciones o suspensiones resultantes.
- 10
- 15 Instrucciones alternativas
- La solución del polímero tipo peine se carga a un vaso con agitador magnético y se diluye con la masa indicada de agua (véase tabla). A continuación, se adiciona la sal de cationes según la invención (véanse las cantidades en la tabla) y se disuelve mientras agitando. Además, el anión de la invención se adiciona agitando. Opcionalmente el valor de pH se ajusta al valor deseado con una base. En tal caso se forman suspensiones viscosas.
- 20 Los ejemplos de aditivos de la invención se recopilan en las siguientes tablas 2 a 5:

Tabla 2: Composición de copolímeros de tipo peine modificados con metal alcalinotérreo

N°	Polímero	Sal - metal	Comp. de anión	Base / ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal - metal (M%)	Comp. de anión (M%)	Base / ácido (M%)	$\frac{\sum_j Z_{K,j} * N_{K,j}}{\sum_j Z_{S,j} * N_{S,j}}$	$\frac{\sum_j Z_{A,j} * N_{A,j}}{\sum_j Z_{K,j} * N_{K,j}}$	DLS Dh, nm
1	P1	Ca(NO ₃) ₂	NaAlO ₂	HNO ₃	6,6	PKAS	70,1	21,3	4,4	2,2	2,1	2,68	0,5	
2	P1	Ca(NO ₃) ₂	NaAlO ₂	HNO ₃	7,0	KAPS	70,1	21,3	4,4	2,2	2,1	2,68	1,0	
3	P1	Ca(NO ₃) ₂	NaAlO ₂	HNO ₃	6,6	PKAS	68,1	20,3	4,2	4,2	3,2	2,68	1,0	118
4	P1	Ca(NO ₃) ₂	NaAlO ₂	HNO ₃	7,6	PAKS	68,1	20,3	4,2	4,2	3,2	2,68	1,0	
5	P1	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ CO ₃	-	8,2	PKA	70,4	22,0	4,5	3,1	-	2,68	1,07	171
6	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	6,7	PKAB	70,9	21,1	4,1	2,4	1,4	2,56	1,47	110
7	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	7,0	PKAB	73,6	22,7	2,6	0,5	0,8	1,48	0,45	241
8	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	73,6	22,7	2,6	0,5	0,8	1,48	0,45	
9	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	55,2	38,2	4,3	0,8	1,1	1,48	0,45	
10	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	8,8	PKAB	72,5	21,1	4,3	0,9	1,2	2,68	0,5	
11	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	7	PAKB	72,5	21,1	4,3	0,9	1,2	2,68	0,5	
12	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	7	KABP	72,5	21,1	4,3	0,9	1,2	2,68	0,5	
13	P1	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	HNO ₃	8	PKAS	69,1	17,3	3,5	5,3	4,7	2,68	1,19	
14	P1	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ CO ₃	-	7,9	PKA	72,7	20,5	4,2	2,7	-	2,68	1,0	
15	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9	PKAB	72,6	21,7	4,5	0,4	0,8	2,68	0,25	
16	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	73,8	22,8	2,2	0,5	0,8	1,25	0,54	
17	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	73,9	22,9	1,9	0,5	0,8	1,07	0,63	
18	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	72,5	21,1	4,3	0,9	1,2	2,68	0,50	
19	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	72,7	22,2	3,6	0,9	0,6	2,14	0,63	
20	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	11	PKAB	71,6	22,1	5,4	0,9	-	3,22	0,42	

(continuación)

N°	Polímero	Sal - metal	Comp. de anión	Base / ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal - metal (M%)	Comp. de anión (M%)	Base / ácido (M%)	$\frac{\sum_j Z_{K,j} * n_{K,j}}{\sum_j Z_{S,j} * n_{S,j}}$	$\frac{\sum_j Z_{A,j} * n_{A,j}}{\sum_j Z_{K,j} * n_{K,j}}$	DLS Dh, nm
1	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	10	PKAB	70,5	19,4	8,0	0,9	1,2	5,36	0,25	
22	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	10	PKAB	67,9	18,6	12,7	0,9	1,1	8,94	0,15	
23	P1	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	10	PKAB	68,7	16,3	11,1	1,6	2,3	8,94	0,30	
24	P4	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	7,1	PAKB	68,7	26,1	5	-	0,2	1,63	0,58	
25	P4	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄		6	PAK	60,3	3,9	3,1	1,7	-	1,48	0,64	
26	P4	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄		6,5	PAK	61,2	33,5	3,6	1,7	-	2,09	0,45	
27	P1	SrCl ₂ ·6H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	10	PKAB	71,7	22,7	4,2	0,5	0,9	1,48	0,45	
28	P1	BaCl ₂ ·2H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	9	PKAB	72,0	22,9	3,9	0,5	0,8	1,48	0,45	
29	P4	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄		4,6	PAK	65,8	21,0	12,2	1,0	-	5,2	0,18	
30	P3	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	8	PAKB	66,2	29,2	3,9	0,5	0,2	2,18	0,27	

Tabla 3: Composición de los polímeros tipo peine modificados con aluminio

N°	Polímero	Sal - metal	Comp. de anión	Base / ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal - metal (M%)	Comp. de anión (M%)	Base / ácido (M%)	$\frac{\sum_i z_{i,K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{j,S,j} * n_{S,j}}$	$\frac{\sum_i z_{i,A,i} * n_{A,i}}{\sum_j z_{j,S,j} * n_{S,j}}$	DLS Dh, nm
31	P2	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O		NaOH	7	PKB	70,3	20,3	7,3	-	2,1	2,17	0	45
32	P2	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O		NaOH	2,8	PK	69,1	22,7	8,2	-	-	2,17	0	
33	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O		NaOH	7,0	PKB	70,1	20,5	7,3	-	2,2	3,06	0	
34	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	7,3	PKAB	68,4	21,6	7,5	1,0	1,5	2,98	0,5	123
35	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	6,8	PKAB	67,7	21,2	7,4	1,9	1,8	2,98	0,99	>500
36	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	6,9	PKAB	64,1	20,2	12,4	1,8	1,5	8,93	0,48	126
37	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	5,7	PKAB	78,7	9,1	9,5	1,4	1,3	8,93	0,48	114
38	P1	Al ₂ (SO ₄) ₃ ×18H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	6,5	PKAB	64,2	19,5	12,0	1,7	2,5	5,95	0,50	178
39	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	8,2	PKBA	72,5	14,5	10,1	1,4	1,4	5,95	0,39	85
40	P1	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	Na ₂ SiO ₃	NH ₄ OH	6,7	PAKB	64,0	18,0	12,5	4,1	1,4	5,95	0,1	88
41	P5	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	7,8	PKAB	64,9	13,9	15,2	2,3	3,7	6,55	0,5	
42	P3	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	8	PAKB	64,5	28,6	5,5	0,5	0,9	2,07	0,28	
43	P3	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	3	PKAB	64,9	28,7	5,8	0,5	0,2	2,07	0,28	
44	P4	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	6,9	PAKB	66,0	22,8	8,3	1,1	1,9	2,10	0,44	

Tabla 4: Composición de los polímeros tipo peine modificados con hierro

N°	Polímero	Sal - metal	Comp. de anión	Base / ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal - metal (M%)	Comp. de anión (M%)	Base / ácido (M%)	$\frac{\sum_i Z_{K,i} * N_{K,i}}{\sum_j Z_{S,j} * N_{S,j}}$	$\frac{\sum_i Z_{A,i} * N_{A,i}}{\sum_j Z_{K,j} * N_{K,j}}$	DLS Dh, nm
45	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		NH ₄ OH	6,6	PKB	71,5	23,2	4,4	-	0,9	2,95	0	36
46	P1	Fe(NO ₃) ₃ x9H ₂ O		NH ₄ OH	7,0	PKB	68,6	22,1	8,2	-	1,1	2,95	0	
47	P1	Fe(SO ₄) ₃ x7H ₂ O		NH ₄ OH	7	PKB	70,5	23,4	6,0	-	0,2	1,97	0	
48	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		NaOH	2,2	PK	72,8	22,8	3,3	-	1,1	2,2	0	
49	P2	FeCl ₃ x6H ₂ O		NH ₄ OH	6,4	PKB	51,1	37,0	9,6	-	2,3	2,17	0	55
50	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		Etilen-diamina	5	PKB	70,8	23,6	4,5	-	1,1	2,95	0	
51	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		Etilen-diamina	5	PBK	70,8	23,6	4,5	-	1,1	2,95	0	
52	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		Etanolamina	5	PKB	69,8	23,3	4,5	-	2,5	2,95	0	
53	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O		Lupasol FG	7	PKB	69,4	23,1	4,4	-	3,0	2,95	0	
54	P1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O	Na ₂ SiO ₃	NaOH	7	PKAB	71,3	21,6	4,1	2,2	0,7	2,95	0,18	
55	P1	Fe(NO ₃) ₃ x9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	7,2	PKAB	72,5	22,1	3,8	0,4	1,2	2,68	0,20	
56	P1	Fe(NO ₃) ₃ x9H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	7,2	PKAB	72,0	21,8	4,1	0,8	1,3	2,95	0,36	
57	P4	FeCl ₃ x6H ₂ O	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	7,6	PKB	66,3	25,0	6,5	1,2	1,0	2,13	0,43	48
58	P3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	3	PAKB	66,1	29,3	4,1	0,5	0,1	2,70	0,22	
59	P3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ x1H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	8	PAKB	65,3	28,9	4,0	0,5	1,2	2,70	0,22	
60	P3	Fe(SO ₄)x7H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	8	PAKB	65,9	29,1	4,3	0,5	0,2	1,41	0,41	

Tabla 5: Composición de los polímeros tipo peine modificados con zinc, manganeso y cobre

N°	Polímero	Sal - metal	Comp. de anión	Base / ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal - metal (M%)	Comp. de anión (M%)	Base / ácido (M%)	$\frac{\sum_i Z_{K,i} * N_{K,i}}{\sum_j Z_{S,j} * N_{S,j}}$	$\frac{\sum_i Z_{A,i} * N_{A,i}}{\sum_j Z_{K,j} * N_{K,j}}$	DLS Dh, nm
61	P4	Zn(NO ₃) ₂ x6H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	7	PKB	63,2	21,6	12,3	1,1	1,9	2,8	0,33	245
62	P4	Zn(NO ₃) ₂ x6H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	7	PKB	66,4	24,6	7,0	1,2	0,8	1,4	0,66	
63	P3	Zn(NO ₃) ₂ x6H ₂ O	H ₃ PO ₄	NaOH	8	PAKB	65,7	29,0	4,6	0,5	0,2	1,42	0,41	
64	P3	MnSO ₄ x4H ₂ O	H ₃ PO ₄		8	PAK	67,1	29,7	2,7	0,5	0	1,43	0,41	
65	P3	CuSO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	3	PAK	67,5	29,3	2,4	0,4	0,4	1,36	0,41	

Ensayos de aplicación

Ensayos de mortero

5 Como ensayos de mortero se usaron ensayos de mortero estándar de acuerdo con DIN EN 1015 usando Mergelstetten CEM I 42.5 R y un valor w/z de 0,425. La proporción de peso entre arena y cemento fue de 2,2 a 1. Se utilizó una mezcla de arena estandarizada al 70% en peso (Normensand GmbH, D-59247 Beckum) y y arena de cuarzo al 30% en peso. Antes de ensayar en el mortero, las muestras de polímero se sometieron a un anti-espumado con fosfato de triisobutilo al 1% en peso respecto del contenido de sólidos de polímero.

10 La medida de expansión se obtiene agitando la mezcla de expansión levantando e impactando 15 veces, de acuerdo con el ya citado procedimiento DIN. Las fuerzas de cizallamiento que se generan como resultado de los golpes provocan una mayor expansión del mortero. El diámetro de la torta del mortero después de los golpes se denomina medida de expansión.

Las dosificaciones indicadas se refieren siempre al contenido de sólidos de las suspensiones de polímero empleadas, y no al contenido activo de polímero.

Tabla 6: Resultados de mortero, metales alcalinotérreos

Nr.	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta 30 min, cm	16h resistencia N/mm ²	
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min		Doblado	Presión
	P1	0,105	24,7	21,7	18,4				3,434	11,86
	P4	0,135	25,2	24	17,8				3,63	11,89
3	P1	0,24	22,6	25,8	25,4	24,2	22,1	+7,0	3,517	11,64
1	P1	0,185	26,1	25,8	23,9	20,4	18,5	+5,5		
2	P1	0,20	20,8	23,7	24,0	22,1	20,1	+5,6		
4	P1	0,21	23,2	25,3	24,8	24,7	22,7	+6,4		
5	P1	0,165	26,4	26,1	24,2	23,1	19,8	+5,8	2,28	9,51
6	P1	0,24	25,6	25,7	24	21,9	19,8	+5,6	1,912	7,47
7	P1	0,16	25,5	25,3	23,9	23,2	21,9	+5,5		
8	P1	0,21	23,2	23,7	24,6	24,4	22,9	+6,2	3,41	11,1
9	P1	0,22	22,5	25	26,3	25,9	24,3	+7,9		
10	P1	0,215	24,8	25,8	24,7	23,3	22,5	+6,3		
11	P1	0,195	23,1	24,3	23,2	22,7	21,3	+4,8		
12	P1	0,20	24,9	23,1	21,7	20,4		+3,3		
13	P1	0,205	26,4	24,6	20,6	18,3	-	+2,2		
14	P1	0,15	25,6	25,3	23,4	20,6	-	+5,0		
15	P1	0,155	23,2	23,4	22,8	22,4	20,8	+4,4		
21	P1	0,32	21,2	24	26,5	26,9	26,6	+6,1		
22	P1	0,32	19,8	22,8	24,7	25,4	25,0	+6,3		
23	P1	0,32	19,4	21,6	23,3	23,9	23,7	+4,9		
24	P4	0,19	26,4	27,5	26,2	24,4	23,1	+8,4		
25	P4	0,22	23,2	22,9	22,6			+4,2		
26	P4	0,30	21,5	23,2	22,9			+4,5		
27	P1	0,18	23,7	26,1	27	25,3	20,5	+8,6		
28	P1	0,15	23,8	23,6	22,2	20,3		+3,8		
29	P4	0,6	23,5	22,1	21,4	22,8	23,2	+3,6		

15

Tabla 7: Resultados de mortero, aluminio

N°	Polímero	Dos. %	Medida de expansión (cm)					Delta, 30 min, cm	16h Resistencia N/mm ²	
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min		Doblado	Presión
	P1	0,105	24,7	21,7	18,4				3,434	11,86

N°	Polímero	Dos. %	Medida de expansión (cm)					Delta, 30 min, cm	16h Resistencia N/mm ²	
	P2	0,145	25,4	21,8	19,1				2,425	7,89
	P4	0,135	25,2	24	17,8				3,63	11,89
	P5	0,11	26,2	22	18,2					
31	P2	0,21	24,2	22,6	20,1	18,3		+1,0		
32	P2	0,22	25,3	25	23,6	20,7	19,3	+4,5	1,504	5,16
33	P1	0,14	24,2	22,5	19,4			+1,0		
34	P1	0,2	23,6	25,6	25,5	24,6	23,2	+7,1	2,079	7,14
35	P1	0,19	26,4	26,7	25,5	22,1	19,7	+7,1	2,05	8,27
36	P1	0,30	20,8	23,0	24,5	25,5	24,0	+6,1	2,189	6,87
37	P1	0,30	21,8	23,4	23,6	23,8	22,5	+5,2		
38	P1	0,26	24,6	24,8	23,7	21,3	19,8	+5,3	1,445	5,753
39	P1	0,21	24,8	25,1	24,6	22,7	20,3	+6,2	3,174	11,09
40	P1	0,215	23,3	23,9	22,4	21,5	18,6	+4,0	3,576	11,972
41	P5	0,27	25,2	25,3	26,4	25,7	23,7	+8,2		
44	P4	0,20	22,7	24,1	23,5	20,4		+6,7		

Tabla 8: Resultados de mortero, hierro

N°	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta 30 min, cm	16h Resistencia N/mm ²	
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min		Doblado	Presión
	P1	0,105	24,7	21,7	18,4				3,434	11,86
	P2	0,145	25,4	21,8	19,1				2,425	7,89
	P4	0,135	25,2	24	17,8				3,63	11,89
45	P1	0,18	25,9	27,1	24,9	24,5	23,2	+6,5	3,077	10,812
46	P1	0,235	23,4	24,3	24,2	23,4	22,3	+5,8		
47	P1	0,25	24,5	24	24,4	23,9	22,7	+6,0		
48	P1	0,145	24,8	24,3	24,1	22,2	21,3	+5,7		
49	P2	0,21	26,2	25,8	23,9	22,2	21,3	+4,8	1,87	6,05
50	P1	0,220	23,4	24,1	22,2	21,6		+3,8		
51	P1	0,21	24,9	24,2	22,9	21,4		+4,5		
52	P1	0,220	23,4	23,1	22,4	21,7		+4,0	3,35	11,87
53	P1	0,22	24,8	24,2	23,1	22,5	20,7		3,44	12,1
54	P1	0,110	25,4	24,3	22,4	20,6		+4,0		
55	P1	0,24	23,2	24,7	25,8	26,4	25,6	+7,4		
56	P1	0,24	22,7	24,2	25,8	26,5	26,0	+7,4		
57	P4	0,27	23,2	26,1	25	25,0	26,2	+7,2		

Tabla 9: Resultados de mortero, zinc

N°	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta 30 min, cm	16h Resistencia N/mm ²	
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min		Doblado	Presión
	P4	0,135	25,2	24	17,8				3,63	11,89
61	P4	0,25	24,8	25,9	25,6	24,8	23	+7,8	1,81	6,91
62	P4	0,2	25,2	26,1	24,9	24,3	22,2	+7,1		

5

Tal como muestra en los resultados de mortero, los polímeros tipo peine, modificados de acuerdo con la invención exhiben sin excepción una retención más larga de consistencia en comparación con los polímeros tipo peine originales, no modificados. Además, la resistencia a la compresión de los polímeros tipo peine modificados con frecuencia es muy cercana a la de los polímeros tipo peine originales o incluso se mejora (véase ejemplo 40, 51, 52). El desarrollo de resistencia en mortero de los polímeros tipo peine modificados según la invención es superior al uso habitual de formulaciones que comprenden polímero tipo peine y retardantes de hidratación de cemento o súper-fluidificantes dinámicos de acuerdo con EP 1 136 508 A1.

10

Ensayos de concreto

15

Como ensayos de concreto se realizaron ensayos de concreto estándar de acuerdo con DIN EN 12350 con un contenido de cemento de 380 kg. La curva granulométrica establecida corresponde a la clasificación A/B 16 de acuerdo con DIN 1045-2.

Los cementos utilizados fueron Mergelstetten CEM I 42.5 R con un valor a/c de 0,44, así como Karlstadt CEM I 42.5 R con un valor a/c de 0,47, así como Bernburg CEM I 42.5 R con a/c de 0,46.

Antes de ensayar en el concreto, las muestras de polímero se sometieron a des-espumado con fosfato de triisobutilo al 1% en peso, con base en el contenido de sólidos del polímero.

Procedimiento de mezcla

5 Los agregados secos según la línea granulométrica y el cemento se introducen a un mezclador forzado y se mezclan durante 10 segundos. La mezcla en el mezclador forzado es humectada después con 10% del agua total y el mezclado continúa por otros 2 minutos. A continuación, el agua residual se adiciona y el mezclado continúa por 1 minuto más. Finalmente, el fluidificante se adiciona, seguido por un mezclado nuevamente durante 1 minuto.

10 El valor de consistencia es una medida de qué tan fuerte colapsa la pieza de concreto después de levantar el cono metálico (diferencia de altura entre el borde superior del cono metálico y la altura de la pieza de concreto después de retirar el molde metálico). El flujo de consistencia corresponde al diámetro base de la pieza de concreto después de colapsar.

15 La medida de expansión se obtiene sacudiendo la mesa de expansión de acuerdo con el procedimiento DIN previamente mencionado mediante levantamiento e impacto 15 veces. La fuerza de cizallamiento que surge por los golpes provoca una expansión adicional del concreto. El diámetro de la pieza de concreto después de los golpes se denomina medida de expansión.

El polímero P1 es un reductor fuerte de agua, es decir un dispersante con una fuerte capacidad inicial para fluidificar a dosificación más baja, mientras que la retención del asentamiento es bastante baja.

Las dosificaciones indicadas se refieren siempre al contenido de sólidos de las suspensiones de polímero empleadas y no al contenido activo de polímero.

20

Tabla 10: Resultados del ensayo de concreto, cemento: Mergelstetten CEM I 42,5 R, a/c = 0.44

N°	Polímero	Dos. %	Aire %	Consistencia (Asentamiento) in cm				Slump flow (fluidez) in cm				Medida de expansión in cm				Delta 10 min, cm	Presión resistencia	MPa	
				0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min				
	P1	0.105	2.1	21	4.5			36	20				56.5	38.5				28d	
45	P1	0.18	1.75	23	22.5	8.5		48	44	23.5			61	58.5	45		+20,0	71.6	
37	P1	0.35	1.40	24	24	23	22	47	51	46	41		59	60.5	58.5	55	+22,0	76.6	
10	P1	0.27	1.75	23	23.5	21	17	39.5	45	34.5	29.5		57	59.5	54	49	+21,0	80.9	
																		21.15	79.2

Tabla 12: Resultados del ensayo de concreto de cemento: Bernburg CEM I 42,5 R, a/c = 0.46

Nr.	Fluidificante	Dos. %	Aire %	Slump (Asentamiento) en cm				Slump flow (Fluidez) en cm				Medida de expansión en cm				Delta Medida de expansión		Presión resistencia MPa	
				0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min	10-0 min	30-0 min	24h	28d
	P1	0,115	2,0	21,5	14	3		35	26	20		58,5	48,5	34,5					
	P2	0,15	1,9	21,0	17,0	3,5		34,5	27,5	20,5		58,0	50,0	37,0					
	P3	0,16	2,15	21,5	17,0	2		34,5	28,0	20		57,5	49,5	35,0					
	P4	0,125	2,0	22,0	15,0	3		36,0	26	20		59,5	49,0	35,0					
10	P1	0,32	1,4	17,5	25,5	25,5	23	29,5	54	53,5	39	52	66	66,5	58,5	17,5	31	29,1	66,3
62	P4	0,195	2,2	20,5	18,5	4		32,5	31,5	20		56	54	39,5		5	4,5	26,45	
8	P1	0,235	1,8	17	22	19,5	11,5	28	38,5	32	25	54,5	58	55,5	46	9,5	21	31,05	
52	P1	0,245	1,9	21	23	14,5	5	34	41	26	20	57	60,5	49,5	40	12	15	31,15	
16	P1	0,23	1,95	16	23	16	7,5	27,5	39,5	27,5	21	52,5	58,5	50	41,5	10	15,5	30,15	
17	P1	0,20	2,3	16,5	19	8	2,5	28,5	31,5	31	20	53	53,5	42,5	36	5	8	29,10	
3	P1	0,3	1,7	18	24	22,5	19,5	29	44,5	38	31	53	63	59,5	53	14,5	25	31,35	
18	P1	0,3	1,6	15,5	25	24,5	21,5	28,5	48,5	46	35	52	62,5	65,5	56,5	14	31	30,4	
19	P1	0,28	1,9	16	23,5	22	18	28	42	36	30,5	51,5	62,5	59	52	14	24,5	29,50	
20	P1	0,33	1,75	14,5	25	24,5	22,5	27,5	49	49	37,5	52,5	65	64	58,5	16,5	29,5	28,95	
42	P3	0,25	2,15	20,5	17,0	5,5		32,5	29,0	20,5		53,5	50,5	39,5		1	4,5	26,2	
43	P3	0,25	1,80	19,0	23,5	15,5	7,0	31,0	41,0	28,0	21,0	54,0	62,0	49,5	39,5	12,5	14,5	27,45	
60	P3	0,4	1,80	29,5	42,0	35,5	29,0	17,5	24,0	22,0	16,0	53,0	61,5	56,5	49,5	12	21,5	26,45	
59	P2	0,24	2,20	18,5	21,0	8,0	3,0	31,0	33,0	22,0	20,0	53,5	54,0	41,5	36,5	4	4,5	27,90	
58	P3	0,27	2,05	17,0	22,0	14,5	6,5	28,0	35,5	27,5	21,5	50,0	55,5	47,0	40,0	6	12,0	29,05	
30	P3	0,70	1,90	6,5	13,5	21,0	22,5	21,5	26,5	33,0	37,0	41,0	46,5	53,0	55,5	-3	18,0	27,55	
63	P3	0,5	1,85	9,0	12,5	13,0	10,5	22,0	26,0	26,0	24,0	42,5	46,0	46,0	43,5	-3,5	11,0	23,20	
64	P3	0,5	1,85	18,5	23,0	18,5	13,0	29,5	42,0	29,5	25,5	54,5	62,5	54,0	45,5	13	19,0	26,20	
65	P3	0,205	1,90	22,0	23,0	15,0	4,5	34,0	38,0	26,0	20,0	59,0	59,0	48,0	37,5	9,5	13,0		

La resistencia del concreto después de 24 horas para los polímeros tipo peine, modificados según la invención, es mejor en todos los casos para el polímero P1, que para la referencia. Esto demuestra una actitud sobresaliente de los preparados según la invención como retenedores de consistencia con un desarrollo de resistencia temprana muy bueno.

- 5 Es claramente evidente a partir de los datos de asentamiento de concreto y de fluidez de concreto que los aditivos de la invención tienen ventajas ostensibles en términos de retención de consistencia. Esto significa que la dosificación inicial es un poco más alta; sin embargo, en momentos de tiempo más tarde (por ejemplo después de 60 minutos) la capacidad de flujo se mejora significativamente en comparación con los fluidificantes no modificados.
- 10 Esto va acompañado por resistencias tempranas (24 horas) y resistencias finales (28 días), que son más altas que aquellas de los fluidificantes no modificados. En total, los aditivos de la invención provocan una retención de consistencia del concreto ostensiblemente más larga por los fluidificantes modificados según la invención, así como resistencias tempranas y finales elevadas del concreto.

- 15 Si el contenido de dispersante polimérico se calcula a partir de los datos en las tablas de pesaje inicial, también es posible comparar las dosificaciones de polímero puro. Esto significa que, por ejemplo, la dosificación de sólidos del ejemplo 18 en el concreto de cemento Bernburg, de 0,3%, puede convertirse en una adición de polímero de 0,23%.

Tabla 13: Hidróxido de metal alcalino (disperso a modo de coloide por neutralización)

Nr.	Polímero	Sal-metal	Comp. de anión	Base / Ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal-metal 1 (M%)	Ácido (M%)	Comp. de anión (M%)	Base (M%)	$\frac{\sum_j Z_{K,j} * N_{K,j}}{\sum_j Z_{S,j} * N_{S,j}}$	$\frac{\sum_j Z_{A,j} * N_{A,j}}{\sum_j Z_{S,j} * N_{S,j}}$
66	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	10,0	PK1SAB	78,24	14,71	1,46	3,68 ¹⁾	0,64	1,27	3,12	0,5
67	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	9,5	PK1SAB	82,03	8,76	2,31	5,75 ¹⁾	0,38	0,77	8,33	0,19
68	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	10,13	PK1SAB	81,1	10,3	2,0	5,3 ¹⁾	0,4	0,9	6,25	0,25
69	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	9,3	PK1SAB	73,0	18,0	1,8	5,7 ²⁾	0,8	0,8	3,12	0,5
70	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	10,3	PK1SAB	75,0	17,4	1,7	3,3 ²⁾	0,8	1,9	3,12	0,5
71	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	10,2	PK1SAB	75,7	18,3	1,8	2,2 ²⁾	0,8	1,2	3,12	0,5
72	P6	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	10,0	PK1SAB	77,1	16,6	1,6	3,2 ¹⁾	0,7	0,7	3,12	0,5
73	P1	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	9,4	PK1SAB	76,7	16,3	1,5	3,9 ¹⁾	0,7	1,0	2,68	0,5
74	P1	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	9,35	PK1SAB	73,5	21,7	1,0	2,6 ¹⁾	0,4	0,8	1,34	0,5
75	P1	Ca(OH)2	H3PO4	NaOH	9,7	PK1SAB	66,8	28,5	1,3	1,6 ³⁾	0,6	1,2	1,34	0,5

¹⁾ Acido amidosulfónico²⁾ Acido acético³⁾ Acido fórmico

ES 2 585 032 T3

Tabla 14: Resultados de los ensayos de mortero cemento: Bernburg CEM I 42,5 R, a/c = 0.42

N°	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta (30 min, cm)
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	
	P6	0,13	25,6	21,0	18,1			
66	P6	0,32	25,8	27,8	27,9	27,3	25,8	+6,8
67	P6	0,35	26	28,1	28,3	27,8	27,4	+7,1
68	P6	0,32	25,8	27,7	27,9	27,3	25,8	+6,7
70	P6	0,28	23,3	25,8	25,9	25,2	23,9	+4,8
71	P6	0,28	21,7	24,2	24,2	24,1	23,3	+3,2
72	P6	0,26	24,1	26,7	27,7	26,7	25,1	+5,7

Tabla 15: Sales metálicas mixtas y aniones

N°	Polímero	Sales-metal K1/K2	Comp. de anión	Base / Ácido	pH	Secuencia	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal-metal 1 (M%)	Sal-metal 2 (M%)	Comp. de anión 1 (M%)	Comp. de anión 2 (M%)	Base / Ácido (M%)	$\frac{\sum_j \sum_k H_{K,j}}{\sum_j \sum_k H_{S,j}}$	$\frac{\sum_j \sum_k H_{K,j} * H_{A,j}}{\sum_j \sum_k H_{K,j} * H_{S,j}}$
76	P1	Ca(NO ₃) ₂ /Mg(NO ₃) ₂	H3PO4	NaOH	10,0	PK1K2AB	73,3	22,4	2,3	0,7	0,5	0	0,8	1,79	0,38
77	P1	Ca(NO3)2/Al(NO3)3	H3PO4	NaOH	9,5	PK1K2AB	73,3	21,3	1,5	1,9	0,4	0	1,7	2,23	0,3
78	P1	Ca(NO3)2/Al(NO3)3	H3PO4	NaOH	9,4	PK1A1K2A 1B	73,3	21,3	1,5	1,9	0,2 A1+0,2 A1	0	1,7	2,23	0,3
79	P1	Ca(NO3)2/Al(NO3)3	H3PO4	NaOH	9,11	PK2A1K1A 1B	73,3	21,3	1,5	1,9	0,2 A1+0,2 A1	0	1,7	2,23	0,3
80	P1	Ca(NO3)2	H3PO4/NaAlO2	NaOH	8,3	PKA1A2B	72,1	21,5	4,4	0	0,9	0,4	0,8	2,68	0,58
81	P1	Ca(NO3)2	H3PO4/Na2SiO3	NaOH	8,9	PKA1A2B	72,4	21,8	4,5	0	0,4	0,4	0,5	2,68	0,42
82	P1	Ca(NO3)2	H3PO4/Na2CO3	NaOH	8	PKA1A2B	72,2	21,8	4,5	0	0,4	0,5	0,6	2,68	0,42
83	P1	Ca(NO3)2	Na2SiO3/NaAlO2	NaOH	10	PKA1A2B	71,0	22,1	4,5	0	1,0	1,1	0,3	2,68	0,42

ES 2 585 032 T3

Tabla 16: Resultados de los ensayos de mortero cemento: Bernburg CEM I 42,5 R, a/c = 0.42

N°	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta 30 min, cm
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	
	P1	0,105	24,7	21,7	18,4			
76	P1	0,2	23,5	22	20,8	19,9		+2,4
77	P1	0,22	23,4	27,1	28,0	27	24,9	+9,6
78	P1	0,22	24,4	27,4	28,4	25,2	22,8	+10,0
79	P1	0,22	28,5	27,2	26,7	25,1		+8,3
80	P1	0,25	24,5	25,5	25,6	24,4	23,2	+7,2
81	P1	0,25	24,2	28,5	28,6	26,9	25,4	+10,2
82	P1	0,25	25,0	27,5	29,1	29,4	27,3	+10,7
83	P1	0,25	19,2	22,2	26	26,5	25,4	+7,6

Tabla 17: Preparados pulverulentos

N°	Polímero	Sales-metal	Comp. de anión	Base / Ácido	pH	Secuencia	Agua M%	Polímero (M%)	Sal-metal 1 (M%)	Ácido (M%)	Comp. de anión (M%)	Base (M%)	$\frac{\sum_{j=1}^n Z_{K,j} * H_{K,i}}{\sum_{j=1}^n Z_{S,j} * H_{S,j}}$	$\frac{\sum_{j=1}^n Z_{A,j} * H_{A,i}}{\sum_{j=1}^n Z_{K,j} * H_{K,j}}$
84	P1	Ca(NH ₂ SO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9,2	PKAB		72,0	20,9		2,9	4,2	$\frac{\sum_{j=1}^n Z_{K,j} * H_{K,i}}{\sum_{j=1}^n Z_{S,j} * H_{S,j}}$	$\frac{\sum_{j=1}^n Z_{A,j} * H_{A,i}}{\sum_{j=1}^n Z_{K,j} * H_{K,j}}$
85	P1	Ca(NH ₂ SO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	10,3	PKAB		83,4	12,1		1,7	2,8	2,68	0,5
86	P1	Ca(NH ₂ SO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9,6	PKAB		84,9	12,3		0,9	1,9	1,34	0,25
87	P1	Ca(NH ₂ SO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9,6	PKAB		86,8	8,4		1,8	3,0	0,89	0,75
88	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9,35	PKTSAB		81,9	3,8	9,7 ¹⁾	1,7	2,9	1,34	0,5
89	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH				85,9	4,0	4,9 ²⁾	1,8	3,5	1,34	0,5
90	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	NaOH	9,40	PKSAB		69,9	6,5	16,6	2,9	4,1	2,68	0,5

¹⁾ Ácido amidosulfónico

²⁾ Ácido fórmico

5 La preparación de los morteros se efectuó de conformidad con DIN EN 196-1:2005 en un mezclador de mortero con una capacidad de aproximadamente 5 litros. Para mezclar se adicionaron agua y cemento en el recipiente de mezcla. Inmediatamente después, comenzó la operación de mezcla con una velocidad baja del agitador (140 revoluciones/minuto). Después de 30 segundos a la mezcla se adicionó la arena de manera uniforme en el transcurso de 30 segundos. Después el mezclador se mantuvo durante 90 segundos. Durante los primeros 30 segundos el mortero que se pegó a la pared y a la parte inferior de la taza, fue retirado con un raspador de goma y puesto en la mitad de la taza. Después de una pausa, el mortero se mezcló durante otros 60 segundos a la velocidad de mezcla más alta. El tiempo de mezcla total fue de 4 minutos.

10 Inmediatamente después de finalizar la operación de mezclado, en todos los morteros, se determinó la medida de utilizando el cono de Hägermann sin introducir energía de compactación de conformidad con las guías de SVB de la Comisión Alemana de Hormigón Armado. El cono de Hägermann ($d_{superior} = 70$ mm, $d_{inferior} = 100$ mm, $h = 60$ mm) se colocó centralmente sobre una placa de video seco que tenía un diámetro de 400 mm y se llenó con mortero hasta la altura prevista. Inmediatamente después de la nivelación, o cinco minutos después del primer contacto del cemento con el agua, se quitó el cono de Hägermann, se mantuvo durante 30 segundos para que escurriera sobre el mortero que se desplomaba y luego se retiró. Tan pronto el flujo de asentamiento estuvo en reposo, el diámetro se determinó utilizando un calibre de medición en dos ejes que yacen en ángulo recto uno respecto de otro y se calculó el promedio. Se utilizó una mesa de expansión con un diámetro de 40 cm.

20 Si el polímero se adiciona en forma de una preparación líquida, ésta se adiciona al agua de mezcla antes de que se mezcle el mortero con agua. Si el polímero se adiciona en forma de polvo, entonces el polvo de polímero se mezcla con el cemento antes de adicionar el agua de mezcla.

Tabla 18: Polvo ensayado en mortero Milke CEM I 52.5 N, a/c 0.35, s/c 1,5, ajustado a expansión inicial de 28 cm

Nr.	Forma	Polímero	Dosificación %	Medida de expansión (cm)					Delta 120 min, cm
				4 min	10 min	30 min	60 min	120 min	
		P1 líquido	0.145	28.5	27.0	21.2	18.9	16.5	
84	Polvo	P1	0,26	21.4	22.8	22.5	25.4	27.8	+11,3
85	Polvo	P1	0,22	27.3	27.5	25.6	26.8	27.5	+11,0
86	Polvo	P1	0,18	28.6	27.6	22.8	21.7	19.8	+3,3
87	Polvo	P1	0,19	27.4	25.9	20.8	20.1	19.7	+3,2
88	Polvo	P1	0,23	28.5	29.2	26.3	28.2	28.8	+12,3
90	Polvo	P1	0,31	27.1	28.9	28.4	31.6	33.4	+16,9
73	Líquido	P1	0,32	28.0	30.9	31.3	38.0	36.5	+20,0
89	Polvo	P1	0,21	28.3	28.3	26.1	27.1	27.9	+11,4
66	Líquido	P6	0,28	27.9	29.1	25.6	27.3	27.9	+11,4
68	Líquido	P6	0,34	28.6	30.1	28.4	30.9	31.7	+15,2
67	Líquido	P6	0,37	27.9	30.3	28.0	30.0	30.8	+14,3
69	Líquido	P6	0,29	27.1	28.1	22.8	22.5	23.4	+6,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico que comprende un preparado acuoso dispersado de modo coloidal de al menos una sal de un catión metal polivalente y al menos un dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter, en el cual el catión metálico polivalente se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de los mismos, y en el cual el catión metálico se encuentra presente en una cantidad tal que la siguiente proporción (a) es superior a 1 e inferior a 30:

$$1 < \frac{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} < 30$$

(a)

En la cual

- 10 $z_{K,i}$ representa la cantidad del número de carga el catión metálico polivalente,
 $n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente pesado inicialmente,
 $z_{S,j}$ representa la cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico,
 15 $n_{S,j}$ representa el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico pesado inicialmente,
 los índices i y j son independientes uno de otro y representan un número entero mayor que 0, en cuyo caso i representa la cantidad de cationes metálicos polivalentes de diferente tipo y j representa la cantidad de grupos aniónicos y anionogénicos de diferente tipo, contenidos en el dispersante polimérico.
- 20 2. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos un anión que es capaz de formar una sal de difícil disolución con al menos uno de los cationes metálicos polivalentes.
3. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual se encuentran presentes al menos un catión polivalente y al menos un anión en una cantidad que se calcula de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$1 < \frac{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} < 30 \quad (a)$$

$$0 \leq \frac{\sum_l z_{A,l} * n_{A,l}}{\sum_i z_{K,i} * n_{K,i}} < 3 \quad (b)$$

- 25 En cuyo caso
 $z_{K,i}$ representa la cantidad de número de carga del catión metálico polivalente,
 $n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente pesado inicialmente,
 $z_{S,j}$ representa el número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico,
 30 $n_{S,j}$ representa el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico pesado inicialmente,
 $z_{A,l}$ representa el número de carga del anión pesado inicialmente,
 $n_{A,l}$ representa el número de moles del anión pesado inicialmente,
 los índices i, j y l son independientes uno de otro y representan un número entero mayor que 0, i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferente tipo y j representa el número de grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico, l representa el número de aniones de diferente tipo que pueden formar una sal de difícil disolución con el catión metálico.
- 35

4. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato y sulfato.

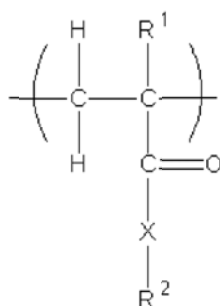
5. Aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente al menos un agente de neutralización.

5 6. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el agente de neutralización es una monoamina orgánica, poliaminas, amoníaco o un hidróxido de metal alcalino.

7. Aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, el cual tiene un valor de pH de 2 a 11,5.

10 8. Aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispersante polimérico en calidad del grupo aniónico o anionogénico tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

(Ia)

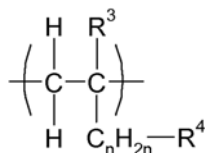


donde

R¹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado o CH₂CO-X-R²;

15 X representa NH-(C_nH_{2n}) o O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 o representa un enlace químico, en cuyo caso el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno está enlazado al grupo CO;

R² representa OM, PO₃M₂, o O-PO₃M₂; con la condición de que X signifiquen un enlace químico, si R² representa OM;



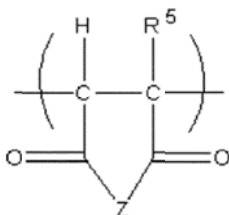
En la cual

20 R³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;

n representa 0, 1, 2, 3 o 4;

R⁴ representa PO₃M₂, o O-PO₃M₂;

(Ic)



En la cual

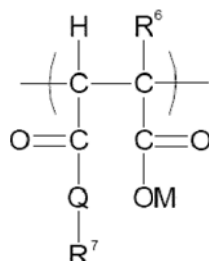
25 R⁵ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Z representa O o NR⁷;

R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂, y

n representa 1, 2, 3 o 4;

(Id)



5 en la cual

R⁶ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Q representa NR⁷ u O;

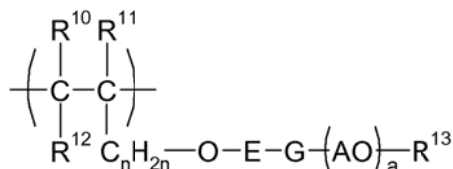
R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4; y

10 cada M, independientemente entre sí, representa H o un equivalente de catión;

9. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispersante polimérico en calidad de cadena lateral de poliéter comprende al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):

(IIa)



15 R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

E representa un grupo alquileo de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o

E y G representan conjuntamente un enlace químico;

20 A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

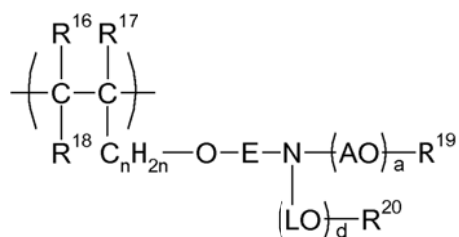
n representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a representa un número entero de 2 a 350;

R¹³ representa H, un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;

en cuyo caso

(IIb)



En la cual

R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸, independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

5 E representa un grupo alquileo de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno o representa un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅); n representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5; L representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂-CH(C₆H₅);

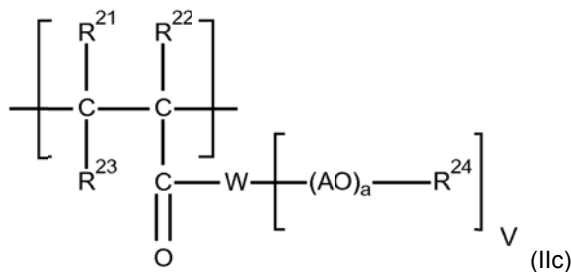
a representa un número entero de 2 a 350;

d representa un número entero de 1 a 350;

10 R¹⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

R²⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado; y

n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5;



En la cual

15 R²¹, R²² y R²³ independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

W representa O, NR²⁵, N

V representa 1, si W = O o NR²⁵, y representa 2, si W = N;

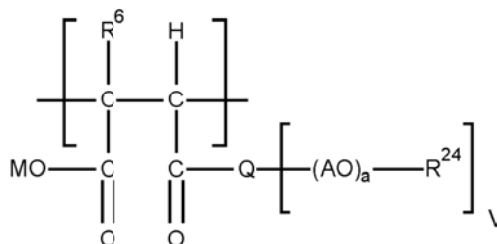
A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

a representa un número entero de 2 a 350;

20 R²⁴ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

R²⁵ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

(IIId)



En la cual

R⁶ representa H o un grupo de alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Q representa NR¹⁰, N o O;

5 V representa 1, si W = O o NR¹⁰ y representa 2, si W = N;

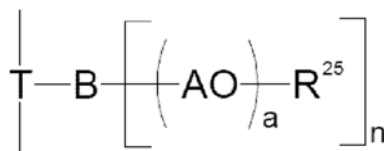
R¹⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H; y

a representa un número entero de 2 a 350.

10 Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



En la cual

15 T representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos los cuales se seleccionan entre N, O y S;

n representa 1 o 2;

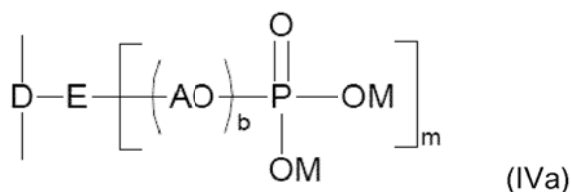
B representa N, NH o O, con la condición de que n represente 2 si B representa N y la condición de que n represente 1 si B representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

20 a representa un número entero de 1 a 300;

R²⁵ representa H, un residuo alquilo de C₁ a C₁₀, ramificado o no ramificado, un residuo de cicloalquilo de C₅ a C₈, un residuo arilo o un residuo heteroalquilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

en cuyo caso la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



D representa un residuo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, o un residuo heteroaromáticos sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

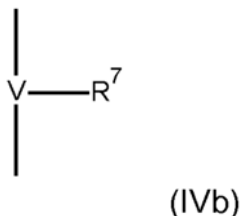
- 5 E representa N, NH u O, con la condición de que m represente 2 si E representa N y la condición de que M represente un O si E representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

b representa un número entero de 1 a 300;

M, independientemente entre sí, representa H o un equivalente de catión;

- 10 en cuyo caso



En la cual

V representa un residuo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido y opcionalmente esta sustituido por 1 o 2 residuos que se seleccionan entre R^8 , OH, OR^8 , $(\text{CO})\text{R}^8$, COOM, COOR^8 , SO_3R^8 y NO_2 ;

- 15 R^7 representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M o OPO_3M_2 ;

M representa H o un equivalente de catión; y

R^8 representa alquilo de C_1 - C_4 , fenilo, naftilo, fenil-alquilo de C_1 - C_4 o alquilo de C_1 - C_4 -fenilo.

- 20 11. Aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que puede obtenerse haciendo precipitar la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal, disperso coloidalmente, o que puede obtenerse dispersando una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal dispersado coloidalmente.

12. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual el preparado disperso coloidalmente se mezcla con un agente de neutralización.

- 25 13. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que puede obtenerse peptizando un hidróxido y/u óxido del catión metálico polivalente con un ácido con el fin de obtener un preparado disperso coloidalmente de la sal del catión metálico polivalente, en cuyo caso el ácido se selecciona principalmente entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.

- 30 14. Procedimiento para preparar el aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual las sales de catión metálico polivalente se precipita en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal, disperso coloidalmente, o en el cual se dispersa una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener un preparado de la sal, disperso coloidalmente.

- 35 15. Uso del aditivo para composiciones de fraguado hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 13 como retenedor de consistencia en mezclas de material de construcción que contienen agua y que contienen un aglutinante hidráulico.

16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual el aglutinante hidráulico se selecciona entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos quemados, cemento de calcio-aluminato y mezclas de dos o más de estos componentes.
- 5 17. Mezcla de material de construcción, que comprende un aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 y un aglutinante seleccionado entre cemento (Portland), sal de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos quemados y cemento de calcio-aluminato y mezclas de los mismos.