

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 492**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2014 PCT/EP2014/053678**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14131778**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2014 E 14708823 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2961717**

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

30 Prioridad:

26.02.2013 US 201361769216 P
26.02.2013 EP 13156752

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2017

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**GÄDT, TORBEN;
GRASSL, HARALD;
KRAUS, ALEXANDER;
NICOLEAU, LUC y
WINKLBAUER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 611 492 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 masas de fraguado hidráulico

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

5 Las composiciones de fraguado hidráulico que contienen suspensiones acuosas de aglutinante hidráulico y/o mineral con sustancias inorgánicas y/u orgánicas pulverulentas, tales como arcillas, harinas de silicato, cretas, negro de carbón o minerales molidos encuentran una amplia aplicación, por ejemplo en forma de hormigones, morteros o yesos.

10 Se sabe que a las composiciones de fraguado hidráulico se adicionan aditivos que comprenden agentes poliméricos de dispersión para mejorar su capacidad de tratamiento, es decir la capacidad de amasarse, esparcirse, aspergerse, bombearse o fluir. Los aditivos de este tipo pueden impedir la formación de aglomerados sólidos, dispersar las partículas que ya estén presentes y las recién formadas por hidratación y de esta manera mejorar la capacidad de tratamiento. Los aditivos que comprenden agentes poliméricos de dispersión se emplean principalmente incluso de manera dirigida al producir composiciones de fraguado hidráulico que contienen aglutinantes hidráulicos y/o
15 minerales como cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos quemados, cemento de aluminato de calcio, cal, yeso, hemihidrato, anhídrita o mezclas de dos o más de estos componentes.

20 Con el fin de transferir estas composiciones de fraguado hidráulico a base de los aglutinantes mencionados a una forma lista para su uso y capaz de tratarse, por lo regular se requiere esencialmente más agua para amasado de lo que sería necesario para el procedimiento de curado subsiguiente. En la estructura de hormigón los espacios huecos formados por el agua excesiva que más tarde se evapora reducen la firmeza mecánica y la resistencia.

25 Con el fin de reducir la fracción de agua viva en el caso de una consistencia de tratamiento predeterminada y/o de mejorar la capacidad de tratamiento en el caso de una relación predeterminada de agua/aglutinante se usan aditivos que en general se denominan agentes de reducción de agua o fluidificantes. Como agentes de reducción de agua o fluidificantes en la práctica se emplean principalmente polímeros a base de monómeros que contienen grupos carboxilo y monómeros olefinicos que contienen polietilenglicol, los cuales se obtienen mediante polimerización por radicales libres; estos polímeros también se denominan éteres de poli carboxilato (abreviados "PCE"). Estos polímeros presentan una cadena principal que contiene grupos de carboxilo con cadenas laterales que contienen polietilenglicol y también se denominan polímeros peine.

30 Los denominados retenedores de consistencia o retenedores de asentamiento, que en lo sucesivo se denominan "retenedores de asentamiento", se distinguen de los agentes de reducción de agua y fluidificantes, que en el caso de una dosificación relativamente pequeña provocan una licuefacción del hormigón recién preparado, porque logran la misma licuefacción inicial pero provocan una medida de expansión constante en el tiempo. En contraposición a la adición de agentes de reducción de agua, la adición de retenedores de asentamiento permite una buena capacidad
35 de tratamiento, extendida por ejemplo hasta 90 minutos después de la mezcla del hormigón, mientras que la capacidad de tratamiento con agentes de reducción de agua se reduce ostensiblemente por lo general sólo después de 10 a 30 minutos.

40 Para los polímeros peine conocidos hasta ahora en el estado de la técnica es característico que dependiendo de algunos parámetros específicos del polímero pueden generarse de manera dirigida un agente de reducción de agua o incluso un retenedor de asentamiento. Estos parámetros específicos de polímero comprenden la cantidad de grupos carboxilo o de otros grupos ácidos, la cantidad de longitud de las cadenas laterales de polietilenglicol y el peso molecular. Sin embargo, un ajuste entre el efecto de reducción de agua y la retención de asentamiento, seleccionando de manera correspondiente los parámetros específicos de polímeros mencionados antes, es posible
45 solamente a priori mediante medidas sintéticas o técnicas de polimerización en el laboratorio o en una planta de producción química. En este caso por lo general se seleccionan y se polimerizan en determinadas proporciones molares los tipos correspondientes de monómeros ácidos y de macromonómeros que contienen polietilenglicol. Mediante la determinación en el procedimiento de producción no es posible una conversión de un reductor de agua en un retenedor de asentamiento o viceversa en el sitio de tratamiento de hormigón de acuerdo con el estado de la técnica.

50 En la práctica, en las formulaciones casi siempre se emplean agentes de reducción de agua y retenedores de asentamiento en fracciones variables. Sin embargo, mediante medidas técnicas de formulación es posible mejorar de manera muy restringida la retención del asentamiento; principalmente es difícil de mejorar la retención del asentamiento sin influir en esto negativamente en otras propiedades del hormigón. De esta manera, una formulación con retenedores de asentamiento conduce a una mejor retención de asentamiento, tal como se divulga por ejemplo
55 en el documento WO 2009/004348 en conexión con fosfonatos y en el documento JP 57067057A en conexión con azúcares. Sin embargo, la retención de asentamiento se obtiene solamente a expensas de resistencias iniciales peores.

En el estado de la técnica se conocen otros procedimientos para retener el asentamiento de una dispersión aglutinante de cemento:

5 El uso de agentes de licuefacción de alto rendimiento a base de policarboxilato con ésteres de ácido acrílico hidrolizables, los llamados "agentes dinámicos de súper-licuefacción", tal como se describen en los documentos EP 1 136 508 A1 y WO 2010/029117. Esta tecnología permite la adsorción controlada temporalmente de los polímeros de licuefacción sobre las superficies de las partículas de cemento; la retención de asentamiento se mejora mediante la hidrólisis de los correspondientes derivados de ácido carboxílico (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico) en el hormigón de medio alcalino. Las propiedades del "agente de súper-licuefacción dinámica" también se establecen por medio de medidas sintéticas o técnicas de polimerización en el laboratorio o en una planta de producción química y no pueden ajustarse flexiblemente en el sitio de tratamiento de hormigón.

10 Además, se emplean éteres de policarboxilato reticulados que están reticulados por medio de monómeros con más de una función polimerizable, como por ejemplo di(met)acrilatos. En las condiciones fuertemente básicas del agua de los poros de cemento se hidroliza las unidades estructurales reticulantes, la reticulación se neutraliza y (co)polímero no reticulado, efectivo como agente de licuefacción, se libera en el tiempo (WO2000/048961). Las propiedades de estos éteres de policarboxilato reticulados son establecidas por medio de medidas sintéticas y técnicas de polimerización en el laboratorio o una planta de producción química y no son ajustables flexiblemente en el sitio del tratamiento de hormigón. Además, existe el riesgo de una hidrólisis prematura no deseada durante el almacenamiento de los productos.

20 En el documento US7879146 B2 se divulga la preparación de hidróxidos de capa doble sobre cationes metálicos divalentes (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 se secan al vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En un procedimiento de intercambio iónico subsiguiente, en los hidróxidos de doble capa producidos de esta manera se intercalan moléculas orgánicas tales como por ejemplo sulfonatos de naftaleno, derivados del ácido nitrobenzoicos, ácido salicílico, ácido cítrico, ácidos poli acrílicos, alcohol polivinílico y un superplastificante a base de una sal de sodio del ácido polinaftalenosulfónico (PNS). Las sales de sodio del ácido polinaftalenosulfónico (PNS), modificadas de modo inorgánico por hidróxidos de capa doble producen en la prueba de mortero solamente una retención de asentamiento ligeramente mejorada. Este mejoramiento no es suficiente para muchas aplicaciones.

30 El documento EP 2 412 689 describe un aditivo nano-híbrido para hormigón a partir de un hidróxido doble en forma de capas y un copolímero de poliuretano, el cual se produce mezclando ambos componentes y mediante tratamiento hidrotérmico. El aditivo debe impedir la desintegración inducida por iones de cloruro del hormigón bajo el agua y la descomposición durante el invierno del hormigón por la aplicación de agentes de deshielo como el cloruro de calcio. Las largas duraciones de síntesis de $> 6\text{ h}$ y las altas temperaturas necesitadas de $80\text{ a }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la producción de los hidróxidos de capa doble son desventajosas. Además, con este procedimiento también se encuentra asociado que las propiedades del híbrido se establecen en una síntesis complicada en una planta de producción química.

40 En el documento EP 2 687 498 A1 se describe además un aditivo para la retención del asentamiento el cual comprende una preparación acuosa, coloidalmente dispersa de al menos una sal de un catión metálico polivalente y de al menos un dispersante polimérico; el dispersante polimérico comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter.

45 Los requisitos variados para el perfil de rendimiento de los hormigones se someten a regulaciones y normalizaciones específicas para cada país y depende mucho de las condiciones que rigen en el sitio de construcción respectiva, como por ejemplo las condiciones de intemperie. Particularmente, la retención del asentamiento depende mucho de las condiciones que rigen en la respectiva obra de construcción.

50 Puesto que las condiciones de intemperie que pueden regir son muy diferentes de una obra de construcción a otra, en la industria de la construcción existe la necesidad de eliminar las deficiencias previamente descritas del estado de la técnica. Por lo tanto, la invención tiene el objetivo fundamental de proporcionar agentes eficientes de retención de asentamiento. Estos retenedores de asentamiento deben ser capaces de garantizar siempre retención de asentamiento en las condiciones que rigen en la obra de construcción sin perjudicar otras propiedades del hormigón, como la resistencia inicial, por ejemplo.

Este objetivo se logra mediante las siguientes formas de realización:

55 1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico que comprende una dispersión coloidal, principalmente una preparación acuosa, coloidalmente dispersa de al menos una sal hidrosoluble de un catión metálico polivalente, de al menos un compuesto que es capaz de liberar un anión que forman una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente, y al menos un agente dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o

anionogénicos y cadenas laterales de poliéter; el catión metálico se encuentra presente en tal cantidad que la siguiente proporción según la fórmula (a) es mayor a 0 y menor o igual a 1:

$$0 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 1 \quad (a)$$

y

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

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

$z_{S,j}$ representa el valor del número de carga del grupo aniónico y anionogénico contenido en el agente dispersante polimérico, y

$n_{S,j}$ representa el número de moles del grupo aniónico y anionogénico contenido en el dispersante polimérico,

10 los índices i y j son independientes entre sí y son un número entero mayor que 0, en cuyo caso i representa el número de cationes metálicos polivalentes diferentes y j representa el número de diferentes grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico.

$z_{K,i}$ se define de tal manera que el número de carga para cationes metálicos se refiere siempre a la carga formar completa, es decir $z_{Fe}(FeCl_3) = 3$, $z_{Fe}(FeCl_2) = 2$.

15 El número de carga $z_{S,j}$ representa el valor de la carga formal en el caso de una desprotonización máxima de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico, es decir, por ejemplo, en los grupos (-OPO₃H₂), (-OPO₃H⁻), (-OPO₃²⁻), (-PO₃H₂), (-PO₃H⁻), y (-PO₃²⁻) z representa 2, y en los grupos (-COOH) y (-COO⁻) z representa 1.

20 2. Aditivo según la forma de realización 1 en el cual el catión metálico polivalente se selecciona entre Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ y mezclas de los mismos.

3. Aditivo según la forma de realización 2 en el cual el catión metálico polivalente se selecciona entre Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ y mezclas de los mismos.

4. Aditivo según una de las formas de realización anteriores en el cual el catión metálico polivalente y el anión se encuentran en cantidades que se calculan de acuerdo con las siguientes fórmulas:

25
$$0 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 1 \quad (a)$$

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

con lo cual la relación según la fórmula (b) se encuentra preferiblemente entre 0,01 y 2, más preferiblemente entre 0,05 y 1,5, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 1,0, más particularmente preferible entre 0,15 y 0,8 y muy particularmente preferible entre 0,2 y 0,75, y

30 $z_{K,i}$ representa el valor del número de carga del catión metálico polivalente,

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

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

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

$z_{A,l}$ representa el número de carga del anión,

35 $n_{A,l}$ representa el número de moles del anión,

los índices i , j y l son independientes entre sí y son un número entero mayor que 0, i representa la cantidad de diferentes cationes metálicos polivalentes, j representa la cantidad de diferentes grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico e l representa la cantidad de aniones diferentes que están en capacidad de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico.

El número de carga $Z_{A,l}$ representa el valor de la carga formal en caso de una desprotonización máxima; es decir, por ejemplo en los grupos (H_3PO_4) y (Na_3PO_4) Z_{PO_4} es 3, o en (Na_2CO_3) Z_{CO_3} es 2. En el caso de aluminato, $Z_{AlO_2}(NaAlO_2) = Z_{AlO_2}(NaAl(OH)_4) = 1$, en el caso de silicato, para todas las especies de silicatos $Z_{SiO_3}(Na_2SiO_3) = 2$.

- 5 5. Aditivo según una de las formas de realización es anteriores en el cual la proporción de acuerdo con la fórmula (a) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente 0,3 a 1, particularmente preferible de 0,5 a 0,94, más preferiblemente de 0,7 a 0,94 y de manera principalmente preferida en el intervalo de 0,8 a 0,9.
6. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato y sulfato.
- 10 7. Aditivo según la forma de realización 6, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, silicato, fosfato, aluminato y mezclas de los mismos.
8. Aditivo según la forma de realización 7, en el cual el anión es fosfato.
9. Aditivo según la forma de realización 7, en el cual el anión es aluminato.
10. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual la fracción de sólidos es de 1 a 45 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso, particularmente preferible de 15 a 35 % en peso.
- 15 11. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual el catión metálico polivalente y el anión se encuentran presentes en cantidades que se calculan según la siguiente fórmula:

$$0,25 < \frac{(\sum_i Z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l Z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j Z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

con lo cual la proporción según la fórmula (c) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 20 y escolarmente preferido en el intervalo de 1 a 10.

- 20 12. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, el cual presenta una alta estabilidad durante el almacenamiento a presión atmosférica y la estabilidad durante el almacenamiento se mide a 0 a 40 °C, preferiblemente a 5 a 35 °C.
13. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en cuyo caso el aditivo esencialmente no comprende una preparación de una sal de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} y un silicato.
- 25 14. Aditivo según la forma de realización 13, en el cual la suma en el numerador de la fórmula (a) es de al menos 200 veces más grande que la parte correspondiente a las preparaciones de las sales de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} y del silicato de la suma en el numerador de la fórmula (a).
15. Aditivo según la forma de realización 14, en el cual la suma en el numerador de la fórmula (a) es de al menos 1000 veces mayor que la parte correspondiente a las preparaciones de las sales de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} y del silicato de la suma en el numerador de la fórmula (a).
- 30 16. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, que adicionalmente comprende al menos un agente de neutralización.
17. Aditivo según la forma de realización 16, en el cual el agente de neutralización es un hidróxido de metal alcalino, una monoamina orgánica, una diamina orgánica, una poliamina orgánica o amoniaco.
- 35 18. Aditivo según la forma de realización 17, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, mono-hidroxi-alquil(de C_1 - C_4)-aminas, dihidroxi-alquil (de C_1 - C_4)-aminas, tri-hidroxi-alquil (de C_1 - C_4) aminas, mono-alquil (de C_1 - C_4)-aminas, di-alquil (de C_1 - C_4)aminas, tri-alquil (de C_1 - C_4)-aminas, alquileo (de C_1 - C_4)-diaminas, (tetra-hidroxi-alquilo de C_1 - C_4)-alquileo (de C_1 - C_4)-diaminas, polietilenaminas, polipropilenaminas y mezclas de los mismos.
- 40 19. Aditivo según la forma de realización 18, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, mono-hidroxi-alquilo (de C_1 - C_4)-aminas, dihidroxi-alquilo(de C_1 - C_4)-aminas, tri-hidroxi-alquil (de C_1 - C_4)- aminas, alquileo (de C_1 - C_4)-diaminas, polietilenaminas y mezclas de los mismos.
- 45 20. Aditivo según la forma de realización 19, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenaminas y mezclas de los mismos.

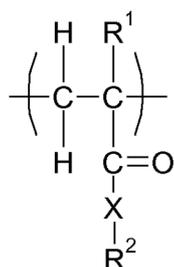
21. Aditivo según la forma de realización 20, en el cual el agente de neutralización se selecciona entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y mezclas de los mismos.

22. Aditivo según la forma de realización 21, en el cual el agente de neutralización es hidróxido de sodio.

5 23. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, el cual presenta un valor de pH de 2 a 11,5, preferentemente de 3 a 10 y principalmente de 3 a 9.

24. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual el dispersante polimérico como grupo aniónico o anionogénico presenta al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

(Ia)



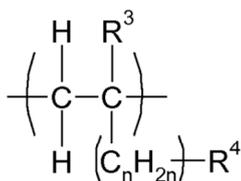
10 en la cual

R¹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, ramificado o no ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R²;

X representa NH-(C_nH_{2n}), O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, en el cual el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno están unidos al grupo CO, o representa un enlace químico, preferentemente X = enlace químico u O(C_nH_{2n});

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

(Ib)



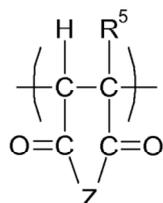
en la cual

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

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

20 R⁴ representa PO₃M₂, u O-PO₃M₂;

(Ic)



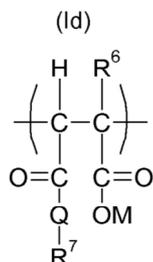
en la cual

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

Z representa O o NR⁷; y

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;



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, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_α-R⁹,

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

α representa un número entero de 1 a 350, preferentemente de 5-150;

R⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄, no ramificado o ramificado;

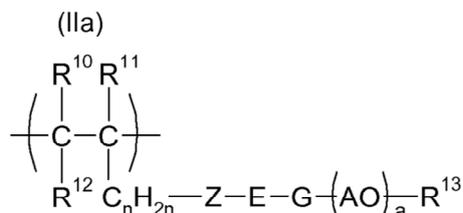
n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 1, 2 o 3; y

15 en cuyo caso cada M en las fórmulas mencionadas antes representa independientemente uno de otro H o un equivalente catiónico.

25. Aditivo según la forma de realización 24, en el cual el dispersante polimérico como grupo aniónico o anionogénico presenta 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.

26. Aditivo según la forma de realización 24, en el cual el dispersante polimérico como grupo aniónico o anionogénico presenta 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.

27. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual el agente dispersante polimérico como cadena lateral de poliéter presenta al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):



en las cuales

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

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

G representa O, NH o CO-NH; o

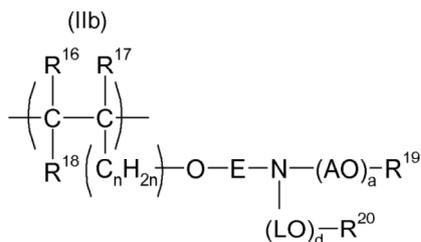
E y G representan conjuntamente un enlace químico;

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

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

5 a representa un número entero de 2 a 350;

R^{13} representa H, un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;



en la cual

R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

10 E representa un grupo alquileo de C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo de ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, 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 $CH_2CH(C_6H_5)$;

L representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

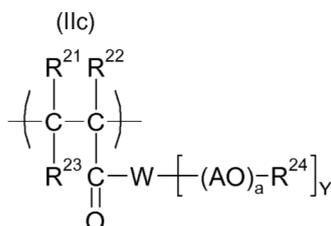
a representa un número entero de 2 a 350;

15 d representa un número entero de 1 a 350;

R^{19} representa H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

R^{20} representa H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado; y

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



20 en la cual

R^{21} , R^{22} y R^{23} independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

W representa O, NR²⁵, N

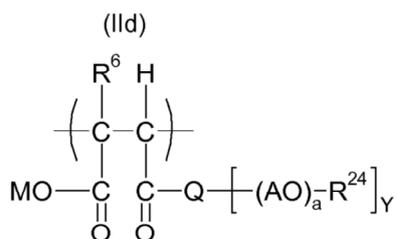
Y representa 1, si W = O o NR²⁵, y representa 2, si W = N;

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

25 a representa un número entero de 2 a 350;

R^{24} representa H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

R^{25} representa H o un grupo alquilo de C_1-C_4 no ramificado o ramificado;



en la cual

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

Q representa NR¹⁰, N o O;

5 Y representa 1, si Q = O o NR¹⁰ y representa 2, si Q = N;

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

R²⁴ 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;

a representa un número entero de 2 a 350; y

10 M representa H o un equivalente catiónico.

28. Aditivo según la forma de realización 27, en el cual el dispersante polimérico presenta como cadena lateral de poliéter:

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

15 E y G conjuntamente representan 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,

20 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,

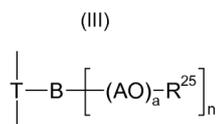
A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, y R²⁴ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado; y/o

25 (d) al menos una unidad estructural de la fórmula (II d), 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, α representa un número entero de 1 a 150 y

R⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

29. Aditivo según una de las formas de realización 27 o 28, en el cual el dispersante polimérico comprenden al menos una unidad estructural de la fórmula (IIa) y/o (IIc).

30 30. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 23, en el cual el dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV):



en la cual

ES 2 611 492 T3

T representa un residuo de fenilo sustituido o no sustituido, un residuo 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;

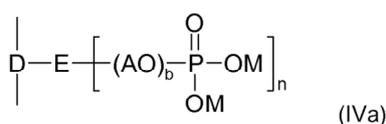
n representa 1 o 2;

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

- 10 R^{25} representa H, un residuo de alquilo de C_1 a C_{10} , ramificado o no ramificado, un residuo de cicloalquilo de C_5 a C_8 , un residuo arilo o un residuo 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;

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



en la cual

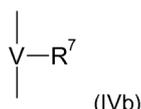
- 15 D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

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

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

- 20 b representa un número entero de 1 a 300;

M, independientemente entre sí, representan H o un equivalente catiónico;



en la cual

- 25 V representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, o residuo naftilo sustituido o no sustituido y dado el caso está sustituido por 1 o dos residuos que se seleccionan entre 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 catiónico; 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.

- 30 31. Aditivo según la forma de realización 30, en el cual T representa un residuo fenilo o naftilo, sustituidos o no sustituidos, E representa NH o 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.

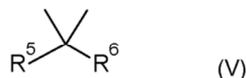
- 35 32. Aditivo según la forma de realización 30, en el cual D representa un residuo fenilo o un residuo naftilo, sustituidos o no sustituidos, E representa NH o O, A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3, y b representa un número entero de 1 a 150.

33. Aditivo según una de las formas de realización 30 a 32, en el cual T y/o D representan fenilo o naftilo que están sustituidos por 1 o 2 grupos alquilo de C_1-C_4 , hidroxilo o 2 grupos alcoxilo de C_1-C_4 .

34. Aditivo según la forma de realización 30, en el cual V representa fenilo o naftilo que se encuentra sustituido por 1 o 2 alquilo de C₁-C₄, OH, OCH₃ o COOM, y R⁷ representa COOM u OCH₂COOM.

35. Aditivo según una de las formas de realización 30 a 33, en el cual el producto de policondensación comprende otra unidad estructural (V) de la fórmula

5



en la cual

R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH₃, COOH o representan un grupo fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido.

10 36. Aditivo según la forma de realización 35, en la cual R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH₃, o COOH, principalmente representan H o uno de los residuos R⁵ y R⁶ representa H y el otro representa CH₃.

37. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 29, en el cual el dispersante polimérico unidades de las fórmulas (I) y (II), principalmente de las fórmulas (Ia) y (IIa).

38. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 29, en el cual el dispersante polimérico presenta unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIc).

15 39. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 29, en el cual el dispersante polimérico presenta unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa).

40. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 29, en el cual el dispersante polimérico presenta unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).

20 41. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 29, en el cual el dispersante polimérico se compone de (i) unidades estructurales aniónicas o anionogénicas que se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, éster de ácido fosfórico-hidroxiethylacrilato y/o éster de ácido fosfórico-hidroxiethylmetacrilato, diéster de ácido fosfórico-hidroxiethylacrilato, y/o diéster de ácido fosfórico-hidroxiethylmetacrilato y (ii) cadenas laterales de unidades estructurales de poliéteres que se derivan de éster de ácido acrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol, éster de ácido acrílico de polietilenglicol, ésteres de ácido metacrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol, ésteres de ácido metacrílico – polietilenglicol, ésteres de ácido acrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol, ésteres de ácido acrílico-polietilenglicol, viniloxi-alquilen (de C₂-C₄) polietilenglicol, viniloxi-alquilen(de C₂-C₄)-polietilenglicol-alquil(de C₁-C₄)éter, aliloxipolietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol-alquil(de C₁-C₄)éter, metaliloxi-polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol-alquil(de C₁-C₄)éter, isopreniloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol-alquil(de C₁-C₄)éter.

30 42. Aditivo según la forma de realización 41, en el cual el dispersante polimérico se compone de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

(i) éster de ácido fosfórico-hidroxiethylacrilato y/o éster de ácido fosfórico hidroxiethylmetacrilato y (ii) éster de ácido acrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol y/o éster de ácido metacrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol;

o

35 (i) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (ii) éster de ácido acrílico-alquil (de C₁-C₄)polietilenglicol y/o éster de ácido metacrílico-alquil (de C₁-C₄)polietilenglicol; o

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

43. Aditivo según la forma de realización 41, en el cual el dispersante polimérico está compuesto de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

40 (i) éster de ácido fosfórico-hidroxiethylmetacrilato y (ii) éster de ácido metacrílico-alquil (de C₁-C₄)polietilenglicol o éster de ácido metacrílico-polietilenglicol; o

(i) ácido metacrílico y (ii) éster de ácido metacrílico-alquil (de C₁-C₄) polietilenglicol o éster de ácido metacrílico-polietilenglicol; o

(i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi-alquilen (de C₂-C₄)-polietilenglicol o

45 (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o

- (i) ácido acrílico y (ii) viniloxi-alquilen (de C₂-C₄) -polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- 5 (i) ácido maleico y (ii) aliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol.
44. Aditivo según una de las formas de realización 24 a 29, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (I) : (II) es de 1:4 a 15:1, principalmente de 1:1 a 10:1.
- 10 45. Aditivo según una de las formas de realización 30 a 36, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (III) : (IV) es de 4:1 a 1:15, principalmente de 2:1 a 1:10.
46. Aditivo según una de las formas de realización 30 a 36, en el cual la proporción molar de las unidades estructurales (III + IV) : (V) es de 2:1 a 1:3, principalmente de 1:0,8 a 1:2.
- 15 47. Aditivo según una de las formas de realización 30 a 36 o 46, 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 naftilo están sustituidos dado el caso por 1 o 2 grupos alquilo de C₁-C₄, hidroxilo o 2 grupos alcoxilo 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.
- 20 48. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, el cual puede obtenerse precipitando la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
49. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, el cual puede obtenerse mediante la dispersión de una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico para obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
- 25 50. Aditivo según una de las formas de realización 47 o 48, en el cual la preparación coloidalmente dispersa se mezcla con un agente de neutralización.
51. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 49, el cual puede obtenerse peptizando un hidróxido y/o un óxido del catión metálico polivalente con un ácido con el fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal del catión metálico polivalente.
- 30 52. Aditivo según la forma de realización 51, en el cual el ácido se selecciona entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido sulfúrico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.
53. Aditivo según la forma de realización 51, en el cual la forma ácida del dispersante polimérico se emplea para peptizar el hidróxido y/o el óxido del catión metálico polivalente.
54. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, que comprende una preparación de una sal de Al³⁺.
55. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 5352, que comprende una preparación de una sal de Fe³⁺.
- 35 56. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 53, comprende una preparación de una sal de Fe²⁺.
57. Aditivo según una de las formas de realización 1 a 53, que comprende una preparación de una sal de Ca²⁺.
58. Aditivo según una de las formas de realización anteriores, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, silicato, fosfato y aluminato, principalmente fosfato y aluminato, y mezclas de los mismos.
- 40 59. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es fosfato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2.
60. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es fosfato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,1 y 1,0.
61. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es fosfato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,75.

62. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es aluminato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2.
63. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es aluminato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,1 y 1,0.
- 5 64. Aditivo según la forma de realización 58, en el cual el anión es aluminato y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,75.
65. Aditivo según una de las formas de realización anteriores en forma de un polvo.
66. Procedimiento para producir el aditivo para composiciones de fraguado hidráulico según una de las formas de realización 1 a 65, en el cual se precipita la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico, con el fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
- 10 67. Procedimiento para producir el aditivo para composiciones de fraguado hidráulico según una de las formas de realización 1 a 65, en el cual se dispersa una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia de dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
68. Procedimiento según la reivindicación 66 o 67, que comprende adicionalmente una etapa de secado en la cual se obtiene el aditivo en forma de polvo.
- 15 69. Uso del aditivo según una de las formas de realización 1 a 65 como retenedor de asentamiento en mezclas de materiales de construcción, que contienen agua, que contienen un aglutinante hidráulico.
70. Uso según la forma de realización 69, en el cual el aglutinante hidráulico se selecciona entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y mezclas de dos o más de estos componentes.
- 20 71. Mezcla de materiales de construcción, que comprende un aditivo según una de las formas de realización 1 a 65 y un aglutinante, seleccionado entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y mezclas de los mismos.
- 25 72. Mezcla de materiales de construcción según la forma de realización 71, la cual comprende cemento (Portland) como aglutinante hidráulico.
73. Mezcla de materiales de construcción según la forma de realización 71, que esencialmente no comprende (0 a 5 % en peso) de cemento Portland.
- 30 En todas las formas de realización según la invención, el catión metálico polivalente se encuentra en una cantidad sub-estequiométrica o estequiométrica, calculada como equivalente catiónico respecto de la suma de los grupos aniónicos y anionogénicos del dispersante polimérico.
- La suma sobre el producto del número de carga $z_{s,j}$ y del número de moles $n_{s,j}$ en mmol/g del dispersante polimérico puede determinarse en de acuerdo con diferentes procedimientos conocidos, por ejemplo determinando por medio de titulación de densidad de carga con un poli catión tal como se describe, por ejemplo, en J. Plank et al., Cem. Conr. Res. 2009, 39, 1-5. Además, el especialista familiarizado con el estado de la técnica esta incapacidad de determinar este valor mediante un cálculo simple a partir de los pesos iniciales de los monómeros para la síntesis del dispersante polimérico (véase cálculo para el ejemplo 478). Finalmente es posible obtener experimentalmente el valor numérico de la suma sobre el producto de z_s y n_s , determinando las proporciones de los bloques del polímero por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Para esto se usa principalmente la integración de las señales en el espectro de RMN de ^1H de un dispersante polimérico disuelto.
- 35 40 El catión metálico polivalente se selecciona preferiblemente 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; se selecciona preferiblemente 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. El catión metálico particularmente preferido es Ca^{2+} .
- 45 El contra-anión de la sal hidrosoluble del catión metálico polivalente se selecciona preferiblemente de tal modo que las sales se han fácilmente hidrosolubles; la solubilidad en condiciones normales de 20 °C y presión atmosférica es preferiblemente mayor que 10 g/l, de manera particularmente preferida mayor que 100 g/l y de modo principalmente preferido mayor que 200 g/l. El valor numérico de la solubilidad se refiere en este caso a la masa total de cationes metálicos y contra-aniones disueltos que se establecen en estado de equilibrio al disolver la sal hidrosoluble en agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. La solubilidad no toma en cuenta los efectos por equilibrios de
- 50

protonización (valor de pH) y equilibrios de comprensión, es decir el valor para la solubilidad es válido para el valor de pH que resulta al disolver.

5 El contra-anión tiene una carga de uno y se selecciona entre nitrato, acetato, formiato, hidrosulfato, haluro, halato, cianuro, azida, cianurato, tiocianato, fulminato, metanosulfonato y/o amidosulfonato. De manera particularmente preferida el contra-anión se selecciona entre cloruro y nitrato. De manera muy particularmente preferida el contra ion anión es nitrato. También pueden emplearse sales dobles como sales de cationes metálicos polivalentes. Las sales dobles son sales que presentan varios cationes diferentes. A manera de ejemplo pueden mencionarse el alumbre (KAl(SO₄)₂·12H₂O), el cual es adecuado como sal de aluminio. Las sales de cationes metálicos polivalentes con los
10 contratos-aniones mencionados previamente son muy hidrosolubles y por lo tanto particularmente bien adecuados, puesto que pueden ajustarse concentraciones más altas de las soluciones acuosas sales metálicas (en calidad de sustancias reactantes).

15 Los grupos aniónicos son los grupos de ácido desprotonizados contenidos en el agente dispersante polimérico. Los grupos anionogénicos son los grupos ácidos contenidos en el dispersante polimérico. Los grupos que son al mismo tiempo aniónicos y anionogénicos, tales como los residuos de ácido poli-básico parcialmente desprotonizados se cuentan exclusivamente entre los grupos aniónicos cuando se forma la suma de los números de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico.

Como cationes metálicos polivalentes diferentes se denominan cationes metálicos polivalentes de diferentes elementos. Además, como cationes metálicos polivalentes diferentes también se denominan cationes metálicos del mismo elemento con diferente número de carga.

20 Como diferentes se denominan grupos aniónicos y anionogénicos del dispersante polimérico que no pueden transferirse uno en otro por medio de protonización.

La proporción de acuerdo con la fórmula (a)

$$0 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 1 \quad (a)$$

25 se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,3 a 1, con particular preferencia de 0,5 a 0,94, más preferiblemente de 0,7 a 0,94 y de modo principalmente preferido en el intervalo de 0,8 a 0,9.

La proporción según la fórmula (b)

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

30 Se encuentra de preferencia en el intervalo de 0,01 y 2, preferiblemente de 0,05 a 1,5, de particular preferencia de 0,1 a 1,0, de modo aún más particularmente preferible de 0,15 a 0,8 y de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 0,2 a 0,75.

En tal caso, cada intervalo para la fórmula (a) puede combinarse con cada intervalo para la fórmula (b).

Sal de difícil disolución se denomina una sal cuya solubilidad en agua en condiciones normales de 20 °C y presión atmosférica sea menor que 5 g/l, de preferencia menor que 1 g/l.

35 Sal hidrosoluble se denomina una sal cuya solubilidad en agua en condiciones estándar sea de 20 °C y presión atmosférica mayor que 5 g/l.

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; de modo particularmente preferible el anión es fosfato y el anión es principalmente es aluminato.

40 Entre los aniones mencionados también se cuentan los aniones de boro, silicato y oxalato así como los polifosfatos. Por el término "aniones poliméricos" han de entenderse 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 se trata de oligómeros con una cantidad de átomos entre 2 y 20, de modo principalmente preferido 2 a 14 átomos y de modo más preferido 2 a 5 átomos. La cantidad de los átomos se encuentra en los silicatos de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 14 átomos de silicio y en los polifosfatos de modo particularmente preferido en el
45 intervalo de 2 a 5 átomos de fósforo.

Un compuesto capaz de liberar un silicato es Na₂SiO₃ y silicato de sodio con un módulo definido como la relación de SiO₂ a óxidos de metal alcalino en el intervalo de 1 / 1 a 4 / 1, particularmente preferible de 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. Compuestos correspondientes se conocen de la clase de los silicatos de aluminio. La fracción de aluminio es preferiblemente menor que 10 % molar respecto de la suma de silicio y aluminio; la fracción de aluminio es de modo particularmente preferido igual a cero.

5 Ha demostrado ser ventajoso cuando el anión es fosfato o aluminato o una mezcla de los mismos y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2.

También ha demostrado ser ventajoso cuando el anión es fosfato o aluminato o una mezcla de los mismos y la proporción de acuerdo con la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1,0.

10 Ha demostrado ser particularmente ventajoso cuando el anión es fosfato o aluminato o una mezcla de los mismos y la proporción según la fórmula (b) se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,75.

15 El contra-catión del compuesto que es capaz de liberar el anión es preferiblemente un catión con una carga de uno o un protón, preferiblemente un catión de metal alcalino y/o un ion de amonio y/o un protón; de modo particularmente preferido un protón. El ion de amonio también puede comprender un ion de amonio orgánico como por ejemplo iones de alquilamonio con uno a cuatro residuos de alquilo. El residuo orgánico también puede ser de naturaleza aromática o comprender residuos aromáticos. El ion de amonio también puede ser un ion de alcohol-amonio.

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

20 El agente de neutralización es de preferencia un hidróxido de metal alcalino, una monoamina orgánica, una diamina orgánica, una poliamina orgánica o amoniaco. Las aminas orgánicas adecuadas son principalmente una monoamina alifática, diamina alifática o una poliamina alifática. Las poliaminas también son triaminas.

25 El agente de neutralización se selecciona además preferiblemente entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, mono-hidroxi- alquil(de C₁-C₄)-aminas, di-hidroxi-alquil(de C₁-C₄)aminas, tri-hidroxi-alquil(de C₁-C₄)aminas, mono-alquil(de C₁-C₄)aminas, di-alquil(de C₁-C₄)aminas, tri-alquil(de C₁-C₄)aminas, alquilen(de C₁-C₄)diaminas, (tetra-hidroxi-alquil de C₁-C₄)-alquilen(de C₁-C₄)-diaminas, polietilenaminas, polipropilenaminas y mezclas de los mismos.

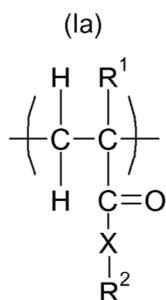
El agente de neutralización se selecciona de modo particularmente preferido entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, mono-hidroxi-alquil(de C₁-C₄)aminas, di-hidroxi-alquil(de C₁-C₄)aminas, tri-hidroxi-alquil(de C₁-C₄)aminas, alquilen(C₁-C₄)diaminas, polietilenaminas y mezclas de los mismos.

30 El agente de neutralización principalmente preferido se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenaminas y mezclas de los mismos.

El agente de neutralización muy particularmente preferido se selecciona entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y mezclas de los mismos. El agente de neutralización más preferido es hidróxido de sodio.

35 El aditivo para composiciones de fraguado hidráulico tiene de preferencia un valor de pH de 2 a 11,5, preferentemente 3 a 10 y principalmente 3 a 9.

En una forma de realización, el dispersante polimérico presenta al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id), en el cual las unidades estructurales (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) tanto como dentro de moléculas individuales de polímero, como también entre diferentes moléculas de polímero, pueden ser iguales o diferentes

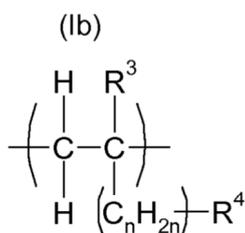


40 en la cual

R¹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R², de preferencia representa H o CH₃;

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

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

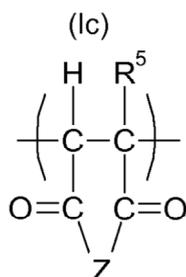


en la cual

10 R³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, de preferencia representa H o CH₃;

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

R⁴ representa PO₃M₂, o O-PO₃M₂;



en la cual

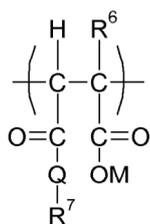
15 R⁵ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, preferentemente representa H;

Z representa O o NR⁷, preferentemente representa O;

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, preferentemente representa 1, 2 o 3;

(Id)



20

en la cual

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

Q representa NR⁷ u O, preferentemente representa O;

R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂, o (C_nH_{2n})-O-(AO)_α-R⁹;

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

α representa un número entero de 1 a 350, preferentemente 5 a 150;

5 R⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

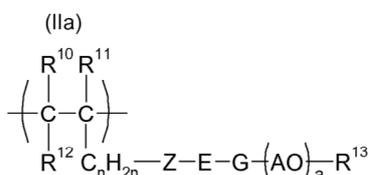
n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 1, 2 o 3; y

cada M representa en las fórmulas antes mencionadas independientemente entre sí H o un equivalente catiónico.

De modo particularmente preferido la unidad estructural según la fórmula la es una unidad de ácido metacrílico o de ácido acrílico; la unidad estructural según la fórmula lc es una unidad de anhídrido de ácido maleico y la unidad estructural según la fórmula ld es una unidad de ácido maleico o de monoéster de ácido maleico.

Siempre que los monómeros (I) sean ésteres de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfónico, estos también pueden comprender los correspondientes di- y triésteres así como el monoéster del ácido difosfórico. Estos se generan en términos generales durante la esterificación de alcoholes orgánicos con ácido fosfórico, ácido polifosfórico, óxidos de fósforo, haluros de fósforo u oxihaluros de fósforo, o con los correspondientes compuestos de ácido fosfónico junto con el monoéster en diferentes fracciones, por ejemplo 5-30 % molar de diésteres y 1-15 % molar de triésteres así como 2-20 % molar del monoéster del ácido difosfórico.

En una forma de realización, el dispersante polimérico presenta al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId). Las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y (IId) pueden ser iguales o diferentes, tanto dentro de moléculas individuales del polímero, como también entre diferentes moléculas de polímero. Todas las unidades estructurales A pueden ser iguales o diferentes, tanto dentro de cadenas laterales individuales de poliéteres, como también entre diferentes cadenas laterales de poliéteres.



en la cual

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

25 Z representa O o S;

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

G representa O, NH o CO-NH; o

E y G conjuntamente representan un enlace químico;

30 A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅), preferentemente representa 2 o 3; n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente representa 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;

De modo particularmente preferido, la unidad estructural según la fórmula IIa es una unidad alcoxiladas de isoprenilo, éter alcoxilado de hidroxibutilvinilo, alcohol (met)alílico alcoxilado, o es una unidad vinilada de metilpolialquilenglicol, cada caso preferentemente con una media aritmética de 4 a 340 grupos de oxialquileo.

35

Q representa NR¹⁰, N u O;

Y representa 1, cuando W = O o NR¹⁰ y representa 2, cuando 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 representa 2 o 3,

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

M representa H o un equivalente catiónico.

10 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-metilpropanosulfónico, ácido (met)alilosulfónico, ácido vinilosulfónico, acetato de vinilo, acroleína, N-vinilformamida, vinilpirrolidona, alcohol (met)alílico, isoprenol, éter de 1-butilvinilo, ésteres de iso-butilvinilo, éter de aminopropilvinilo, éter monovinílico de etilenglicol, éter monovinílico de 4-hidroxibutilo, (met)acroleína, aldehído crotonico, maleato de dibutilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, etc.

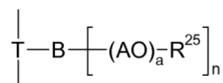
15 El peso molecular medio M_w, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), del dispersante polimérico (polímero peine), preferiblemente del dispersante polimérico hidrosoluble, es preferentemente de 5,000 a 200,000 g/mol, de modo particularmente preferido de 10,000 a 80,000 g/mol, y de modo muy particularmente preferido de 20,000 a 70,000 g/mol. Los polímeros fueron analizados por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (combinaciones de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, 20 Japón; eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección de 100 µl; velocidad de flujo de 0,5 ml/min) para su masa molecular media y conversión. La calibración para determinar la masa molar media se efectuó con estándares lineales de poli (óxido de etileno) y polietilenglicol. Como medida para la conversión se normaliza el punto máximo del copolímero a una altura relativa de 1 y se usa la altura del punto máximo del macro-monómero no convertido/oligómero que contiene PEG como 25 medida del contenido de monómeros residuales.

El dispersante polimérico cumple preferentemente los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

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

30 En una forma de realización, el dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende las unidades estructurales (III) y (IV).

(III)



en la cual

35 T representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo 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;

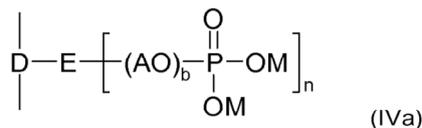
B representa N, NH o O, con la condición de que n representa 2 cuando B representa N y la condición de que n representa 1 cuando B representa NH o O;

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

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 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;

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



en la cual

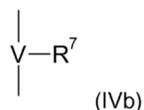
5 D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, residuo naftilo sustituido o no sustituido o representa un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

E representa N, NH o O, con las condición de que n representa 2 cuando E representa N y la condición de que n representa 1 cuando E representa NH o O;

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

10 b representa un número entero de 1 a 300;

M independientemente entre sí representa H, un equivalente catiónico; y



en la cual

15 V representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, o un residuo naftilo sustituido o no sustituido, en el cual V está sustituido dado el caso por 1 o dos residuos que se seleccionan independientemente entre sí entre R^8 , OH, OR^8 , $(\text{CO})\text{R}^8$, COOM, COOR^8 , SO_3R^8 y NO_2 , preferentemente OH, O-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R^7 representa COOM, OCH_2COOM , SPO_3M o OPO_3M_2 ;

M representa H o un equivalente catiónico; y

R^8 representa alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo, fenil-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquil(de $\text{C}_1\text{-C}_4$)-fenilo.

20 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, preferentemente de fenilo, en las cuales T y D pueden seleccionarse independientemente entre sí y también pueden derivarse respectivamente de una mezcla de los residuos mencionados. Los grupos B y E representan independientemente entre sí de preferencia O. Toda las unidades estructurales A pueden ser iguales o diferentes, tanto dentro de las cadenas individuales de poliéter, como también entre las diferentes cadenas laterales de poliéter. A representa en una forma de realización particularmente preferida C_2H_4 .

30 En la fórmula general (III) a preferentemente representa un número entero de 3 a 200 y principalmente 5 a 150, y en la fórmula general (IV) b preferentemente representa un número entero de 1 a 300, principalmente 1 a 50 y de modo particularmente preferido 1 a 10. Además, los residuos de las fórmulas generales (III) o (IV), independientemente entre sí, pueden tener respectivamente una longitud de cadena igual, en cuyo caso a y b se representan respectivamente por un número. En este caso por lo regular será conveniente si se presentan respectivamente mezclas con diferentes longitudes de cadena de modo que los residuos de las unidades estructurales en el producto de policondensación para a e independientemente para b tengan diferentes valores numéricos.

35 Con frecuencia, el producto de policondensación de la invención tiene un peso molecular medio en peso de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente 10.000 a 100.000 g/mol y de modo particularmente preferido de 15.000 a 55.000 g/mol.

40 La proporción molar de las unidades estructurales (III):(IV) asciende normalmente a 4:1 a 1:15 y preferentemente a 2:1 hasta 1:10. Es ventajoso disponer de una fracción relativamente alta 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 de la preparación acuosa de dispersión coloidal. La proporción molar de las unidades estructurales (IVa):(IVb), si ambas están contenidas, es normalmente de 1:10 a 10:1 y preferentemente de 1:3 a 3:1.

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



en la cual

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

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

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

- 10 De manera típica, R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (V) son iguales o diferentes y representan H, COOH y/o metilo. De modo muy particularmente preferido es H.

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

- 15 Los policondensados se producen de modo típico de acuerdo con un procedimiento en el cual se hacen reaccionar los compuestos entre sí, que sirven de fundamento para las unidades estructurales (III), (IV) y (V). La producción de los policondensados se describe a manera de ejemplo en los documentos WO 2006/042709 y WO 2010/026155.

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

- 20 El dispersante polimérico de la invención también puede presentarse en forma de sus sales, como por ejemplo las sales de sodio, de potasio, de amonio orgánico, de amonio y/o de calcio, preferentemente como sales de sodio y/o de calcio.

Los aditivos contienen preferiblemente 50 a 90 % de agua y 10 a 50 % de sólidos, de modo particularmente preferido 55 a 85 % de agua y 15 a 45 % de sólidos. Los sólidos comprenden en este caso el polímero y la sal de difícil disolución según la invención.

- 25 El aditivo según la invención puede estar presente 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 puede incluirse en la solubilidad y de esta manera en la conducta de cristalización de las sales de la invención.

- 30 La producción de los aditivos de la invención se efectúa poniendo en contacto la sal de difícil disolución del catión metálico polivalente y del dispersante polimérico en medio acuoso, en forma sólida o en una fusión de polímero. De manera preferente se usa una sal de difícil disolución del catión metálico polivalente. Las sales del catión metálico pueden suministrarse en forma sólida, pero de manera conveniente como solución o suspensión acuosas. Por lo tanto es posible suministrar la sal del catión metálico polivalente como un polvo, como solución acuosa o también como suspensión acuosa a una solución acuosa de un agente dispersante.

- 35 El compuesto que es capaz de liberar un anión también puede usarse tanto en forma sólida (producción in situ de una solución, o bien puesta en contacto con la fusión de polímero), así como también de preferencia en forma de una solución acuosa.

- 40 Un aditivo según la invención para composiciones de fraguado hidráulico puede obtenerse haciendo precipitar la sal de difícil disolución en presencia del dispersante polimérico y en este caso se obtiene una preparación coloidalmente dispersa de la sal. Con la precipitación de la sal de difícil disolución se designa aquí la formación de partículas de sal coloidalmente dispersas, las cuales son dispersadas por el dispersante polimérico y se impide su coagulación adicional.

- 45 Independientemente de si la sal del catión metálico polivalente se precipita en presencia del dispersante polimérico o de si la sal recién precipitada del catión metálico polivalente se dispersa en presencia del dispersante polimérico, el

aditivo según la invención para composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse mezclando la preparación adicionalmente con uno de los agentes de neutralización descritos antes.

5 Un aditivo según la invención para composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse peptizando un hidróxido y/o óxido del catión metálico polivalente con un ácido a fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal del catión metálico polivalente; el ácido se selecciona de preferencia entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.

10 La producción del aditivo se efectúa en términos generales mezclando los componentes que se presentan de preferencia en forma de solución acuosa. En este caso preferiblemente se mezcla primero el dispersante polimérico (polímero peine) y las sales del catión metálico polivalente y a continuación se adiciona el compuesto que es capaz de liberar el anión, el cual forma una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente. Según otra forma de realización, primero se mezclan el dispersante polimérico (polímero peine) y el compuesto que es capaz de liberar el anión y a continuación se adiciona el catión metálico polivalente. Para ajustar el valor de pH luego puede adicionarse un ácido o una base. La mezcla de los componentes se efectúa en términos generales a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C, de manera conveniente de 10 a 40 °C y principalmente a temperatura ambiente (aproximadamente 20-30 °C).

20 Un aditivo según la invención para composiciones de fraguado hidráulico también puede obtenerse dispersando una sal de difícil disolución recién precipitada en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación coloidalmente dispersa de la sal. Por recién precipitada se entiende aquí inmediatamente a continuación de la precipitación en tanto la sal se presente esencialmente amorfa (máximo 30 %, de preferencia máximo 15 % de cristalinidad); es decir que en el transcurso de aproximadamente cinco minutos, de preferencia dentro de uno o dos minutos después de la precipitación.

25 Como "amorfos" se denominan sólidos cuyas unidades atómicas estructurales no estén dispuestas en redes cristalinas, es decir que no presentan un orden de largo alcance, sino solamente un orden de corto alcance más o menos pronunciado. Mientras que en la difracción de rayos X las sustancias cristalinas exhiben numerosas reflexiones agudas, haces de electrones y haces de neutrones, los sólidos amorfos presentan a lo sumo unos pocos anillos de interferencia difusos (halos) en pequeños ángulos de difracción.

30 La producción puede efectuarse de manera continua o discontinua. El mezclado de los componentes se efectúa en términos generales en un reactor con dispositivo mecánico de agitación. La velocidad de agitación del agitador puede encontrarse entre 10 rpm y 2000 rpm. Pero también es posible mezclar las soluciones con ayuda de un mezclador de rotor-estator el cual puede presentar velocidades de agitación en el intervalo de 1000 a 30.000 rpm. Además también pueden aplicarse otras geometrías de mezcla como, por ejemplo, un procedimiento continuó en el cual se mezclan las soluciones por medio de un mezclador Y.

35 Dado el caso puede seguir otra etapa de procedimiento para el secado del aditivo de la invención. El sacado puede efectuarse por medio de secado con rodillos, secado por pulverización, secado en un procedimiento de lecho fluidizado, mediante secado de sustancias a temperatura elevada u otros procedimientos habituales de secado. El intervalo preferido de la temperatura de secado se encuentra entre 50 y 230 °C.

40 El aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico puede usarse como retenedor de asentamiento en mezclas de materiales de construcción que contienen agua, las cuales contienen un aglutinante hidráulico; el aglutinante hidráulico se selecciona entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio o mezclas de dos o varios de estos componentes.

45 Los aditivos según la invención también pueden producirse preparando dispersantes poliméricos con una fracción de cationes metálicos polivalentes >1 según la fórmula (a) y mezclando estos con un dispersante polimérico neutralizado con álcali en una proporción de modo que se obtenga una fracción de cationes metálicos polivalentes <1 según la fórmula (a). En este caso son posibles diferentes secuencias de mezcla. De esta manera, el dispersante polimérico con una fracción de cationes polivalentes >1 según la fórmula (a) puede cargarse previamente y se mezcla con un dispersante polimérico neutralizado con álcali, o viceversa. Además, de esta manera es posible mezclar diversos dispersantes poliméricos. Por ejemplo, un primer dispersante polimérico neutralizado con álcali pueden mezclarse con un segundo dispersante polimérico que tiene diferentes unidades estructurales o una composición diferente de las unidades estructurales del primer dispersante polimérico y tiene una fracción de cationes de metales polivalentes >1 según la fórmula (a), para suministrar un aditivo de acuerdo con la invención.

55 Las velocidades de dosificación de los componentes individuales durante la síntesis del aditivo según la invención son parámetros importantes. Particularmente se prefiere dosificar los componentes con alta velocidad. De esta manera, las velocidades de dosificación típicas en el laboratorio para los componentes individuales se encuentran entre 0.01 mL/s y 1000 mL/s. Estas magnitudes pueden escalarse con la condición de técnicas habituales de transporte hasta niveles de producción de múltiples toneladas en cuyo caso el límite superior de la velocidad de dosificación se encuentra en al menos 100 m³/h.

Por el concepto del retenedor de asentamiento en esta solicitud puede entenderse que los aditivos provocan en un lapso de tratamiento de hasta 90 minutos, preferiblemente hasta 60 minutos, después de mezclar la mezcla de material de construcción con agua, un asentamiento, tan alto como sea posible, de la suspensión aglutinante que en esencia no cae y principalmente durante el período de tiempo ya mencionado. Los aditivos permiten ajustar un perfil de propiedades que se adaptan a la aplicación respectiva. Además, es posible adicionar el aditivo no sólo durante la preparación del mortero o del hormigón sino ya durante la producción de cemento. Luego, éste cumple simultáneamente la función de un auxiliar de molienda.

Los aditivos de hormigón pueden contener adicionalmente a la preparación coloidalmente dispersa según la invención hecha de agente polimérico de licuefacción, del catión metálico polivalente y del anión según la invención, además otros componentes. Estos otros componentes comprenden agentes de licuefacción reductores de agua como, por ejemplo, sulfonato de lignina, condensados de sulfonato de naftalina, resinas sulfonadas de melamina o éteres convencionales de policarboxilato (los cuales son distintos de los éteres de poli carboxilato mencionados antes), así como antiespumantes, formadores de burbujas de aire, retardantes, reductores de contracción y/o acelerantes de endurecimiento.

La invención se refiere también a una mezcla de materiales de construcción que contiene al menos un aditivo según la invención y al menos un aglutinante. El aglutinante se selecciona de preferencia entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos quemados, cemento de aluminato de calcio y mezclas de los mismos. Además, la mezcla de materiales de construcción puede contener componentes habituales como acelerantes de endurecimiento, retardantes de endurecimiento, modificadores de arcilla, reductores de encogimiento, inhibidores de corrosión, productos para incrementar la resistencia, reductores de agua, etcétera.

La dosificación de aditivo según la invención es en términos generales de 0.1 a 4 % en peso como material sólido, y respecto del contenido de cemento de la mezcla de materiales de construcción. En tal caso, la dosificación puede efectuarse como una preparación acuosa coloidalmente dispersa o como un sólido seco, por ejemplo en forma de un polvo.

Ejemplos

Cromatografía de permeación en gel

La preparación de muestras para la determinación de peso molecular se efectuó disolviendo la solución polimérica en el eluyente de GPC, de modo que la concentración del polímero en el eluyente de GPC es 0,5 % en peso. Después, esta solución fue filtrada a través de un filtro de jeringa con membrana de poliétersulfona y un tamaño de poros de 0,45 µm. El volumen de inyección de este filtrado fue de 50 -100 µl.

La determinación de los pesos moleculares medios se efectuó en un aparato de GPC de la compañía Waters con el nombre tipo Alliance 2690 con detector de UV (Waters 2487) y detector de IR (Waters 2410).

Columnas: columna guarda Shodex SB-G para la serie SB-800 HQ Shodex OHPak SB 804HQ y 802.5HQ (PHM gel, 8 x 300 mm, pH 4,0 a 7,5)

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

Velocidad de flujo: 0,5 ml/min

Temperatura: 50 °C

Inyección: 50 a 100 ml

Detección: RI y UV

Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron con dos calibraciones diferentes. Primero se efectuó la determinación en relación con el estándar de polietilenglicol de la compañía PSS Polymer Standards Service GmbH. Las curvas de distribución de pesos moleculares del estándar de polietilenglicol se determinaron por medio de dispersión de la luz. Las masas del estándar 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.

Síntesis de polímeros

El dispersante polimérico P1 se basa en los monómeros de ácido maleico, ácido acrílico y de viniloxibutilpolietilenglicol - 5800. La proporción molar de ácido acrílico ácido maleico es de 7. $M_w = 40.000$ g/mol (determinado por medio de GPC). El contenido de sólidos es de 45 % en peso. La síntesis del polímero peine P1 está descrita en el documento WO 2010/066470 en la página 10, renglón 1 a renglón 38.

El dispersante polimérico P2 es un condensado de las unidades estructurales FenolPEG5000 y fosfato de fenoxietanol. El peso molecular es de 23.000 g/mol. La síntesis se encuentra descrita en el documento DE102004050395. El contenido de sólidos asciende a 31 %.

Dispersante polimérico que contiene éster de ácido fosfórico P3

- 5 En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y un número de orificios de alimentación se cargaron inicialmente 180 g de agua desionizada y se acondicionó la temperatura a una temperatura de inicio de polimerización de 80 °C (carga inicial). En un recipiente de alimentación por separado se mezclaron 4.669 g (240 mmol) de una solución acuosa de éster de ácido metacrílico-metilpolietilenglicol al 25,7 % (5.000) con 251,8 g (1198 mmol) de éster de ácido fosfórico-hidroxietilmetacrilato (fosfato de HEMA) y 190,2 g de una solución de NaOH al 20 % (corresponde a la solución A). En otro recipiente de alimentación separado se mezclaron 13,71 g peroxodisulfato de sodio con 182,1 g de agua (solución B). En una tercera alimentación, se preparó una solución al 25 % (solución C) con 13,2 g de 2-mercaptoetanol y 39,6 g de agua desionizada.

15 Después de producir las soluciones A, B y C comenzó al mismo tiempo la adición de todas las tres soluciones a la carga inicial agitada. Todas las adiciones fueron dosificadas linealmente a la carga inicial durante un período de 60 minutos.

Después de finalizar la adición se mantuvo la temperatura a 80 °C durante otros 30 minutos, después de lo cual se dejó enfriar la solución se neutralizó a pH de 7,3 con 158 g de soda cáustica al 50 %. El copolímero obtenido se logró en forma de una solución transparente que presentaba un contenido de sólidos de 27,8 %. El peso molecular medio del copolímero se encontraba en M_w 39.000 g/Mol, M_p 34.000 g/Mol y la polidispersidad fue de 1,55.

- 20 El fosfato de HEMA usado se prepara mezclando ácido polifosfórico con HEMA; se mezclan 156 g de HEMA y 141,6g de ácido polifosfórico. Esto significa que la fracción del fosfato de HEMA puro en la mezcla de reacción es de 251,8 g.

Cálculo a modo de ejemplo de la densidad de carga:

$$\frac{\sum_j n_{s,j}}{m_{\text{Polímero}}} \text{ monómeros ácidos copolimerizados por gramos de polímero}$$

$$= \frac{n \text{ (número de moles de masa inicial de monómeros de ácido en mmol)}}{m \text{ (masa de solución de polímero en g) } \cdot \text{ contenido de sólidos de la solución de polímero en \%}}$$

25

Cálculo a modo de ejemplo para el polímero P3 (véanse pesos iniciales en la síntesis de polímeros):

$$\frac{\sum_j n_{s,j}}{m_{\text{Polímero}}} = \frac{(1198 \text{ mmol})}{(5743 \text{ g} \cdot 27,8 \% / 100)} = 0,75 \text{ mmol/g}$$

Cálculo a modo de ejemplo de la fórmula (a) por medio del ejemplo 7:

- 30 De la tabla de pesos iniciales se toman las masas correspondientes; la masa de polímero P3 26,1 g y la masa de nitrato de hierro nonahidrato 4,3 g.

Por lo tanto

$$\frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{s,j} \times n_{s,j}} = \frac{(4,3 \text{ g} / 0,404 \text{ g/mmol}) \cdot 3}{(26,1 \text{ g} / 0,75 \text{ mmol/g} \cdot 2)}$$

Tabla 1: Datos físicos de los polímeros de referencia

	P1	P2	P3
$\sum_j z_{s,j} X n_{s,j}$ en mmol por gramo de polímero	0,93	0,745	1,38
Mw (GPC)	40000	23000	34000

Ejemplos para la preparación de los aditivos de la invención

Instrucción general:

- 5 Las soluciones acuosas de los dispersantes polimérico de acuerdo con la invención se mezclan agitando con las sales de cationes metálicos polivalentes, con el compuesto que es capaz de liberar el anión, así como dado el caso con una base o un ácido para adecuar el valor de pH. La pre-mezcla fue realizada en un reactor de vidrio de doble camisa de 1 l con una temperatura regulada de 20 °C y un agitador de paletas a 300 rpm. Las secuencias de adición se encuentran indicadas en la tabla 2 por medio de un código de letras. P representa la solución acuosa del dispersante polimérico, el compuesto de la invención que es capaz de liberar un anión y B o S representan bases o ácidos. Las cantidades se refieren siempre a contenidos netos. El valor de pH final de las soluciones o suspensiones resultantes también se indica.

- 10 La solución del dispersante polimérico se carga inicialmente en un vaso con agitador magnético y la dilución se lleva a cabo con la masa indicada de agua (véase la tabla 2). Posteriormente, la sal del catión metálico polivalente según la invención (véanse las cantidades en la tabla) se adicionó y se disolvió mediante agitación a aproximadamente 200 rpm mientras se agitaba con una barra de agitador magnético. El compuesto que es capaz de liberar el anión fue adicionado mientras se agitaba. Dado el caso se ajustó el valor de pH a pH 7 con ayuda de una base. En este caso se formaron suspensiones viscosas.

Las suspensiones son estables durante el almacenamiento.

- 20 Muestras del ejemplo 12 y del ejemplo 13 se almacenaron durante 6 meses, respectivamente a 20 °C y 4 °C, y a presión atmosférica. En este caso los aditivos se mostraron estables frente a la separación de fases y mantuvieron su efecto como retenedores de asentamiento.

Instrucción general para el secado mediante pulverización

- 25 Los aditivos de la invención puede transferirse a formado por 40 mediante secado por pulverización. En tal caso, las soluciones o suspensiones acuosas de los aditivos según la invención se secan con un secador por pulverización modelo Mobil Minor (compañía GEA Niro) a una temperatura de entrada de 230 °C y una temperatura de salida de 80 °C. Para este propósito primero se mezclan las soluciones acuosas con 1 % en peso (respecto del contenido de sólidos de la solución acuosa) de una mezcla de Additin RC 7135 LD (Rhein Chemie GmbH) y MPEG500 (50 % en peso respectivamente). Los polvos obtenidos se mezclan con 1 % en peso de ácido silícico altamente disperso (N20P, Wacker Chemie AG), con un molino Retsch Grindomix RM 200 durante 10 s a 8.000 rpm y se filtra a través de un tamiz de 500 µm.
- 30

Tabla 2: Composición de los aditivos

No.	Polímeros	Sal de metal	Compu esto de anión	Base/ ácido	pH	Secuencia	Agua (% en peso)	Polímero (% en peso)	Sal de metal (% en peso)	Comp. de anión (% en peso)	Base / ácido (% en peso)	$\frac{\sum R_{KJ} * R_{KJ}}{\sum R_{KJ} * R_{KJ}}$	$\frac{\sum R_{AL} * R_{AL}}{\sum R_{KJ} * R_{KJ}}$
1	P2	Al(NO3)3x9H2O	H3PO4	NaOH	7,2	PAKB	64	33,6	1,5	0,6	0,4	0,47	1,25
2	P2	Al(NO3)3x9H2O	H3PO4	NaOH	7,6	PAKB	64	32,9	2,4	0,5	0,6	0,78	0,75
3	P2	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	NH4OH	7,6	PAKB	63,6	33,8	1,6	0,6	0,4	0,47	1,25
4	P2	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	NH4OH	5,5	PAKB	63,6	33,7	1,6	0,6	0,5	0,47	1,25
5	P2	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	7,0	PAKB	63,4	33,7	2,1	0,6	0,2	0,52	1,12
6	P2	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	6,7	PAKB	62,5	32,9	3,7	0,5	0,3	0,94	0,62
7	P3	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	NH4OH	5,4	PAKB	68,0	26,1	4,3	1,4	0,3	0,81	1,02
8	P1	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	10,5	PKAB	74,1	23,5	1,6	0,3	0,5	0,89	0,38
9	P3	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	NH4OH	3,7	PAKB	70,0	24,3	4,4	0,9	0,4	0,95	0,72
10	P3	Ca(NO3)2	H3PO4	-	-	PAKB	72,3	23,8	2,5	0,8	0,5	0,92	0,74
11	P1	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	-	11	PAK	74	24,2	1,5	0,3	-	0,94	0,36
12*	P2	Al(NO3)3x9H2O	H3PO4	-	3,8	PAK	76,5	21,3	1,8	0,4	-	0,92	0,64
13*	P2	Al(NO3)3x9H2O	H3PO4	-	6,2	PAK	77,4	21,6	0,9	0,4	-	0,47	1,25
14	P3**	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	8,8	PKAB	72,3	24,3	2,6	0,3	0,6	0,92	0,23
15	P2**	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	8,4	PKAB	73,4	25,4	0,8	0,1	0,3	0,52	0,38
16	P1	Fe(NO3)3x9H2O	H3PO4	NaOH	6,0	PKAB	73,2	24,2	2,0	0,3	0,3	0,67	0,5
17	P1	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	8,6	PKAB	74,0	23,1	1,6	0,6	0,8	0,89	0,75
18**	P1	Ca(NO3)2	H3PO4	NaOH	9	PKAB	73,3	22,6	2,6	0,5	0,8	1,48	0,45
19	50 % 18 + P1	Ca(NO3)2	H3PO4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,74	0,22
20	40 % 18 + P1	Ca(NO3)2	H3PO4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	0,18
21#	P1	Ca(NH2SO3)2	H3PO4	NaOH	9	PKAB	-	88,6	8,6	0,9	0,5	0,89	0,38
22	P1	Ca(NO3)2	Na4O2	NH03	10,5	PAKB	76,1	21,4	1,5	0,95	0,05	0,9	0,67
23	P2**	Ca(NO3)2	Na4O2	NaOH	10,3	PAKB	77	20,4	1,5	1	0,1	0,8	0,67
24	P2**	Ca(NO3)2	Na4O2	NaOH	10,3	PAKB	77,5	20,5	1,5	0,5	0,3	0,9	0,33

* muestras con 6 meses de edad; ** muestra sometida a diálisis para retirar fosfato de la solución de monómero; *** ejemplo no conforme con la invención; # muestra secada mediante pulverización;

Pruebas de hormigón

Las pruebas de hormigón realizadas fueron pruebas de hormigón estándar de acuerdo con la norma DIN EN 12350 con un contenido de cemento de 380 kg. La curva de granulometría establecida corresponde a la clasificación A/B 16 según la norma DIN 1045-2.

- 5 Los cementos usados fueron Karlstadt CEM I 42.5 R con un valor w/z de 0,47, y Bernburg CEM I 42.5 R con w/z de 0,44.

Antes de la prueba en el hormigón, se eliminó la espuma de las muestras de polímero con 1 % en peso de fosfato de triisobutilo respecto del contenido de sólidos en el polímero.

Procedimiento de mezclado

- 10 Los complementos secados según la línea de granulometría y el cemento se cargaron inicialmente en un mezclador forzado y se mezclaron durante 10 segundos. Después la mezcla se humedeció con 10 % del agua total en el mezclador forzado y se mezcló durante otros 2 minutos. A continuación se adicionó el agua restante y se mezcló por otro minuto. Finalmente se adicionó el aditivo y después de lo cual nuevamente se mezcló durante 1 minuto.

- 15 El valor de asentamiento es una medida de qué tan fuerte colapsa la torta de hormigón después de levantar el cono metálico (diferencia de altura entre el borde superior del cono metálico y la altura de la torta de hormigón después de retirar el molde metálico). El flujo de asentamiento corresponde al diámetro de la base de la torta de hormigón después de colapsar.

- 20 La medida de expansión se obtiene al sacudir el tablero de expansión de acuerdo con el procedimiento DIN mencionado antes, levantando e impactando 15 veces. Las fuerzas de cizallamiento que se producen por los golpes provocan una expansión mayor del hormigón. El diámetro de la torta del hormigón después de los golpes se denomina medida de expansión.

Las dosificaciones indicadas (dos. %) se refieren al contenido de sólidos de los aditivos empleados.

Tabla 3: Resultados del ensayo de hormigón, cemento: Bernburg CEM I 42,5 R, w/z = 0,44

Ej.	Aditivo	D.os. %	Aire %	Asentamiento en cm						Flujo de asentamiento en cm						Medida de expansión en cm						Delta medida de expansión relativa a polímero base		Resistencia a presión 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							
19	P1	0,11	2,9	20,5	8,0	2,0		33,0	0	66,0	45,0	36,5	60	0	60	30-0 min	25,60							
	Mezcla 40 % en peso 18 / 60 % en peso P1	0,15	2,2	21,0	8,0	5,5	1,0	35,0	57,5	20,0	21,0	41,0	34,0	57,5	20,0	21,0	41,0		34,0	+9999,5	+4,5			
20	P1	0,17	1,8	22,0	22,0	8,0	1,5	37,0	57,5	20,0	22,0	46,0	36,0	57,5	20,0	22,0	46,0	36,0	+12,5	+8,5	28,7			
	Mezcla 50 % en peso 18 / 50 % en peso P1	0,17	1,8	22,0	22,0	8,0	1,5	37,0	57,5	20,0	22,0	46,0	36,0	57,5	20,0	22,0	46,0	36,0	+12,5	+8,5	28,7			
8	P1	0,17	1,8	17,0	22,5	15,0	2,5	29,0	54,0	20,5	27,5	51,5	41,0	54,0	20,5	27,5	51,5	41,0	+15,0	+15,0	28,1			

Ensayos de aplicación

Ensayos de mortero

5 Los ensayos de mortero usados fueron los ensayos de mortero estándar de acuerdo con la norma DIN EN 1015-3 con Karlstadt CEM I 42,5 R (w/z 0,44) y Bernburg CEM I 42,5 R (w/z 0,42). La proporción en peso de arena a cemento ascendió a 2,2 a 1. Se usó una mezcla de 70 % en peso de arena estándar (Normensand GmbH, D-59247 Beckum) y 30 % en peso de arena de cuarzo. Antes del ensayo en el mortero se eliminó la espuma de las muestras de aditivo con 1 % en peso de fosfato de triisobutilo respecto del contenido de sólidos del polímero.

Procedimiento de mezclado

10 Al agua previamente cargada se adicionó el cemento. Esto define el punto de tiempo 0 s. A continuación se realiza la agitación en la etapa 1 durante 30 s. Después de esto se adiciona la arena y se agita por otros 30 s en la etapa 1 (140 rpm) y otros 30 s en la etapa 2 (285 rpm). Luego se interrumpe la agitación por 90 s. En este intervalo de tiempo se adiciona el agente de fluidez (ya sea como una preparación acuosa o en forma de polvo). Si se adiciona la preparación acuosa del agente de fluidez, entonces el agua adicionada se descuenta de manera correspondiente de la cantidad del agua de mezcla. Finalmente se agita nuevamente 60 s en la etapa 2. Después de 4 minutos de tiempo total de mezcla se determina la primera medida de expansión.

15 La medida de expansión se obtuvo sacudiendo el tablero de expansión de acuerdo con el procedimiento DIN ya mencionado, al levantar e impactar (golpear) 15 veces. El diámetro de la torta de mortero después de golpear se designa como medida de expansión. Con Delta se designa la diferencia de la medida de expansión con el aditivo según la invención frente a la medida de expansión de un ensayo de mortero comparativo. En los ensayos de mortero comparativo se usó como aditivo respectivamente el dispersante polimérico contenido en el aditivo según la invención.

20 Las dosificaciones indicadas se refieren al contenido de sólidos de las suspensiones poliméricas empleadas.

Tabla 4: Resultados de mortero, cemento Karlstadt, w/z 0,44

Aditivo No.	Polímero de base	Dos. [%]	Medida de expansión [cm]					Delta [cm]
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	
P1		0,105	25,4	24,6	22,1	20,7		
P2		0,16	24,6	25,4	23,2	21,9	20,5	
P3		0,14	23,2	22,3	20,9	20,3		
1	P2	0,17	22,8	24,1	23,2	22,3	21,2	+0,7 (90 min)
2	P2	0,20	23	24,8	24,3	23,2	22,2	+1,7 (90 min)
3	P2	0,19	22,5	23,4	23,2	22,1	21,4	+0,9 (90 min)
4	P2	0,265	21,3	23,2	24,1	24,5	24,2	+3,7 (90 min)
5	P2	0,20	22,9	25,7	25,4	24,7	23,3	+2,8 (90 min)
6	P2	0,34	21,2	23,1	23,6	22,9	21,7	+1,2 (90 min)
7	P3	0,14	22,4	24,2	24,7	24,6	23,8	+4,3 (60 min)
8	P1	0,15	24,6	25,7	26,3	26,7	25,8	+6,0 (60min)
11	P1	0,14	22,8	24,3	24,2	24,7	24,4	+4,0 (60min)
9	P3	0,23	21,2	23,4	27,5	28,3	27,4	+8,0 (60 min)
10	P3	0,22	21,2	22,3	23,8	24,2	23,4	+3,9 (60min)
12	P2	0,26	20	22,5	24,2	24,8	24,7	+4,2 (90 min)
13	P2	0,22	24,3	28,2	27,8	28	27,3	+6,8 (90 min)

25

Tabla 5: Resultados de mortero, cemento Bernburg Zement, w/z 0,42

Aditivo No.	Polímero base	Dosificación [%]	Medida de expansión [cm]					Delta [cm] 30 min
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	
P1		0,105	25,4	20,5	18,2			
P2		0,165 %	26,2	24,8	20,7			
P3		0,14 %	24,4	22,1	19,2			
4	P2	0,26 %	21,8	23,1	22	20,7		+ 1,3
6	P2	0,30 %	24,3	23,4	21,6	20,7		+ 0,9

ES 2 611 492 T3

Aditivo No.	Polímero base	Dosificación [%]	Medida de expansión [cm]					Delta [cm] 30 min
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	
7	P1	0,14 %	23,7	22,6	20,5			+2,3
14	P3	0,18 %	19,4	22,4	26,3	24,8	24,1	+7,1
15	P2	0,20 %	26,3	26,6	23,8	21,9	20	+3,1
16	P1	0,14 %	25,3	24,5	22,7	21,1	19,3	+4,5
17	P1	0,17 %	26,4	25,6	24,7	22,7	21,1	+6,5
21*	P1	0,15 %	25,8	24	21,6			+3,4
22	P1	0,15 %	20,4	22,1	23,1	21,7	20,1	+2,4
23	P2**	0,35	24,3	26,9	27,2	25,6	24,0	+6,5
24	P2**	0,28	24,7	26,1	24,8	23,2	21,3	+4,1

*: aditivo según la invención en forma de polvo
 **: muestra sometida a diálisis para retirar el fosfato de la solución de monómero

Tal como muestran los resultados de mortero, los aditivos de acuerdo con la invención dan lugar en su totalidad a una mayor retención de consistencia en comparación con los dispersantes poliméricos no modificados.

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para masas de fraguado hidráulico que comprenden una preparación dispersa-coloidal de al menos una sal hidrosoluble de un catión metálico polivalente, al menos un compuesto que es capaz de liberar un anión, el cual forma una sal de difícil disolución con el catión metálico polivalente, y de al menos un dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéteres, 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, en donde el catión metálico se encuentra en tal cantidad que la siguiente proporción de acuerdo con la fórmula (a) es mayor de 0 y menor o igual a 1:

$$0 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 1 \quad (\text{a})$$

- 10 y 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,

$z_{S,j}$ representa la cantidad del número de carga del grupo aniónico y anionogénico contenido en el dispersante polimérico, y

- 15 $n_{S,j}$ representa el número de moles del grupo aniónico y anionogénico contenido en el dispersante polimérico,

los índices i y j son independientes entre sí y son un número entero mayor de 0; i representa la cantidad de diferentes cationes metálicos polivalentes y j representa la cantidad de grupos aniónicos y anionogénicos diferentes contenidos en el dispersante polimérico.

- 20 2. Aditivo según la reivindicación 1, en el cual el catión metálico polivalente y el anión se encuentran en cantidades que se calculan de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$0 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 1 \quad (\text{a})$$

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

en las cuales

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

- 25 $n_{K,i}$ representa el número de moles del catión metálico polivalente,

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

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

$z_{A,l}$ representa el número de carga del anión,

$n_{A,l}$ representa el número de moles del anión,

- 30 los índices i , j y l son independientes entre sí y son un número entero mayor de 0, i representa la cantidad de diferentes cationes metálicos polivalentes, j representa la cantidad de diferentes grupos aniónicos y anionogénicos contenidos en el dispersante polimérico, y l representa la cantidad de diferentes aniones que son capaces de formar una sal de difícil disolución con el catión metálico.

- 35 3. Aditivo según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el anión se selecciona entre carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato y sulfato y mezclas de los mismos.

4. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión es fosfato y/o aluminato.

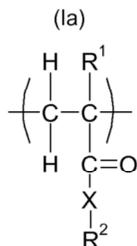
5. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión metálico se selecciona entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} y mezclas de los mismos.

6. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión metálico polivalente y el anión se encuentran presentes en cantidades que se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$0,25 < \frac{(\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

7. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, el cual presenta un valor de pH de 2 a 11,5.

5 8. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el dispersante polimérico presenta en calidad del grupo aniónico o anionogénico al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

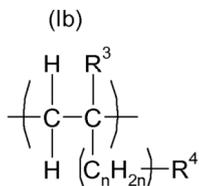


en la cual

R¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R²;

10 X representa NH-(C_nH_{2n}), O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4; el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno están enlazados al grupo CO, o representa un enlace químico, preferentemente representa X = enlace químico u O(C_nH_{2n});

R² representa OM, PO₃M₂ u O-PO₃M₂; con la condición de que X representa un enlace químico cuando R² representa OM;

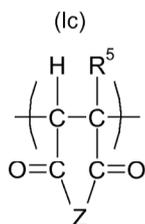


15 en la cual

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

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

R⁴ representa PO₃M₂ u O-PO₃M₂;



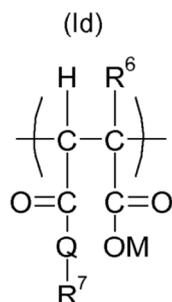
20 en la cual

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

Z representa O o NR⁷; y

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;



en la cual

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

Q representa NR⁷ u O;

- 5 R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_α-R⁹,

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

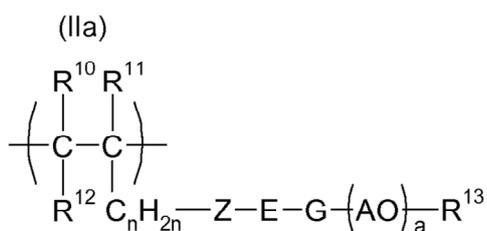
α representa un número entero de 1 a 350;

R⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

- 10 n representa 1, 2, 3 o 4; y

en el cual cada M en las fórmulas antes mencionadas independientemente entre sí representa H o un equivalente catiónico.

9. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el dispersante polimérico como cadena lateral de poliéter tiene al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):



15

en la cual

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

Z representa O o S;

- 20 E representa un grupo alquileo 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

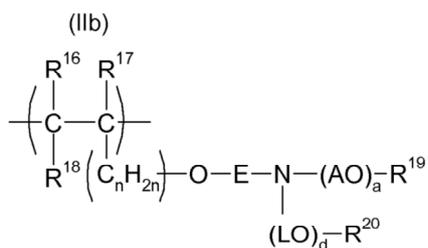
E y G conjuntamente representan un enlace químico;

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;

- 25 a representa un número entero de 2 a 350;

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



en la cual

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

5 E representa un grupo alquileo 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);

L representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂-CH(C₆H₅);

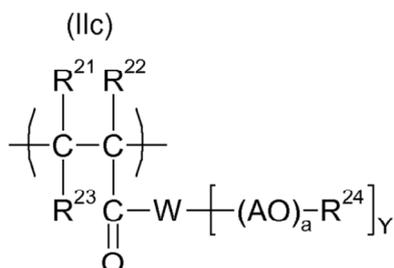
a representa un número entero de 2 a 350;

d representa un número entero de 1 a 350;

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

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

W representa O, NR²⁵, N

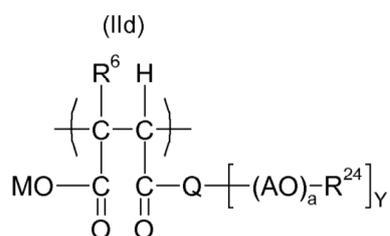
Y representa 1 cuando W = O o NR²⁵, y representa 2 cuando W = N;

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 C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

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



en la cual

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

Q representa NR¹⁰, N o O;

Y representa 1, cuando Q = O o NR¹⁰ y representa 2, cuando Q = N;

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

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

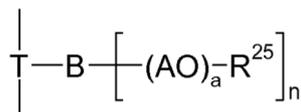
A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H;

a representa un número entero de 2 a 350; y

M representa H o un equivalente catiónico.

10 10. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, siendo el dispersante polimérico un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



en la cual

15 T representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo 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;

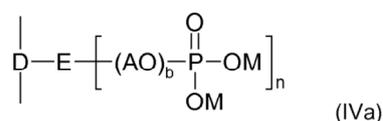
n representa 1 o 2;

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

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

a representa un número entero de 1 a 300;

25 R²⁵ representa H, un residuo de alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, un residuo de cicloalquilo C₅ a C₈, un residuo arilo o un residuo 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; la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



en la cual

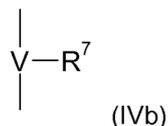
30 D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

E representa N, NH u O, con la condición de que n representa 2 cuando E representa N y la condición de que n representa 1 cuando E representa NH u O;

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

b representa un número entero de 1 a 300;

M independientemente entre sí representa H o un equivalente catiónico;



en la cual

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

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

M representa H o un equivalente catiónico; y

R^8 representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo, fenil-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-fenilo.

10 11. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, el cual puede obtenerse precipitando la sal del catión metálico multivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación dispersa coloidal de la sal o que puede obtenerse dispersando una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación dispersa coloidal de la sal.

12. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores en forma de un polvo.

15 13. Procedimiento para producir el aditivo para masas de fraguado hidráulico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una etapa en la cual se precipita la sal del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación dispersa coloidal de la sal o en el que se dispersa una sal recién precipitada del catión metálico polivalente en presencia del dispersante polimérico con el fin de obtener una preparación dispersa coloidal de la sal, y dado el caso una etapa de secado.

20 14. Uso del aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como retenedor de asentamiento en mezclas que contienen agua de material de construcción, las cuales contienen un aglutinante hidráulico.

15. Uso según la reivindicación 14, en el cual el aglutinante hidráulico se selecciona entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y mezclas de dos o más de estos componentes.

25 16. Mezcla de material de construcción, que comprende un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 12 y un aglutinante, seleccionado entre cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y mezclas de los mismos.