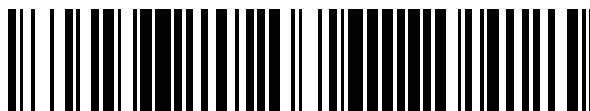


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 687**

51 Int. Cl.:

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C08G 65/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2014 PCT/FR2014/052009**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15019006**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2014 E 14759033 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3030534**

54 Título: **Poli(etilenglicol) geminado éster fosfato, su uso como aditivo en las composiciones hidráulicas y composiciones que lo contienen**

30 Prioridad:

08.08.2013 FR 1357874

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

05.02.2018

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**PLATEL, DAVID y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 652 687 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

5 **Poli(etilenglicol) geminado éster fosfato, su uso como aditivo en las composiciones hidráulicas y composiciones que lo contienen**La Campo de la invención

10 La presente invención se refiere al campo técnico de composiciones hidráulicas, por ejemplo composiciones de hormigón y mortero. Tales composiciones están destinadas a todos los mercados en la industria de la construcción. Más precisamente, la presente solicitud de patente se refiere a aditivos usados en dichas composiciones hidráulicas.

15

Antecedentes de la invención

Las composiciones hidráulicas comprenden generalmente varios aditivos químicos que están destinados a mejorar sus propiedades. Entre estos, generalmente se usa un agente químico que tiene la función de mejorar el estado de dispersión de las partículas minerales dentro de la composición. Este agente químico es conocido por varios nombres: "dispersante", "agente de licuefacción", "agente reductor de agua", "plastificante" o "superplastificante". Este agente químico hace posible reducir el contenido de agua de las composiciones hidráulicas, para mejorar el rendimiento de las composiciones hidráulicas, incluyendo resistencia mecánica. Otros aditivos (por ejemplo, retardadores o aceleradores de fraguado) se añaden opcionalmente en paralelo en las composiciones hidráulicas.

25

Hay una gran variedad de dispersantes para composiciones hidráulicas. Estos agentes varían en su composición química y las propiedades que inducen en las composiciones que los contienen.

30

Las propiedades de dispersión de un dispersante en una composición hidráulica se evalúan mediante la medición del asentamiento, también llamada manejabilidad, según la norma EN 12350-2. La manejabilidad de un hormigón es una propiedad importante, que regula su colocación para el llenado del encofrado.

35

Se evalúa justo después de que se prepara, así como en los momentos especificados después de la preparación, por lo que es posible evaluar la manejabilidad en el tiempo, también llamada retención de asentamiento, así como la duración máxima de la manejabilidad después de la preparación. Será fácilmente entendido que hay una ventaja en el aumento de la manejabilidad de un hormigón para la colocación, así como una ventaja en la modulación de la retención de asentamiento de composiciones hidráulicas, por ejemplo para garantizar una manejabilidad durante un largo periodo (lo que permite notablemente ajustar la colada en el encofrado).

40

Por otra parte, aunque es importante para prolongar el periodo de manejabilidad de un hormigón, esto no debe hacerse en detrimento del rendimiento del hormigón durante el fraguado o en el estado fraguado (en particular, las resistencias mecánicas iniciales o finales requeridas), o del nivel de aire arrastrado en las composiciones hidráulicas. Notablemente, el rendimiento de hormigón en el estado fraguado se evalúa mediante la medición de la resistencia a la compresión en momentos diferentes (1, 3, 7 y 28 días).

45

Un cierto número de documentos de la técnica anterior describen el uso de compuestos dispersantes basados en funciones sulfonato $-SO_2O-$. La eficacia inadecuada de estos productos llevó rápidamente a la persona experta en la técnica a desarrollar nuevas estructuras conocidas con el nombre de polímeros peine.

50

Otros documentos de la técnica anterior, de hecho describen el uso de copolímeros peine como dispersantes en composiciones hidráulicas. Especialmente podemos mencionar los documentos WO 02/083594, WO 2004/094336, US 7,261,772, US 2008/087198 y WO 2006/138017. Los copolímeros peine son copolímeros sintéticos con una carga aniónica en el esqueleto y cadenas laterales no cargadas. Las cadenas laterales del polímero peine cargado aniónicamente pueden comprender compuestos que contengan un epóxido polimerizado, por ejemplo, un óxido de etileno, un óxido de propileno y/o un óxido de 1-butileno.

55

60

Los documentos US 2008/087198 y US 7,261,772 proponen el uso de una amida conjuntamente con dichos copolímeros peine; esta combinación se presenta como eficaz para la dispersión de materia mineral con impurezas.

65

En cuanto al documento WO 98/58887, propone dopar la eficacia de polímeros peine en matrices de cemento que contienen arcillas, usando cationes orgánicos o inorgánicos y (poli)aminas cuaternaria, opcionalmente alcoxiladas. En cuanto al documento FR 2 887 542, se recomienda el uso de un polímero

catiónico particular, para neutralizar los efectos nocivos de las arcillas contenidas en ciertas arenas.

5 El documento FR 2 759 704 describe el uso de compuestos polióxidos de alquileo para la dispersión de negro de humo, un material orgánico que es amorfo, hidrófobo y no eléctricamente cargado, diferente de las cargas minerales del tipo carbonato de calcio.

10 El documento WO 97/19748 describe el uso de un dispersante para dispersar partículas de pigmento en la aplicación de pintura. Este agente se compone de un éster fosfato poli(oxietilado) y poli(oxipropilado).

15 Los documentos FR 2 696 736, FR 2 943 053, FR 2 810 314, FR 2 763 065, WO 2012/140235 y WO 2013/093344 describen el uso de compuestos que llevan una cadena polialcoxilada y uno o dos grupos amino-metilenos fosfónicos como agentes de licuefacción (o extensores de reología) para suspensiones acuosas de partículas minerales. Tales compuestos están disponibles comercialmente. A modo de ejemplo, podemos mencionar los productos CHRYSO®Fluid en la gama Optima (por ejemplo Optima 100 y Optima 175).

20 El artículo de Pourchet et al. (La influencia de tres tipos de superplastificantes en la hidratación de aluminato tricálcico en presencia de yeso en la Conferencia Internacional sobre Superplastificantes y otros adyuvantes químicos en hormigón, Sorrento: Italia, 2006) estudia la influencia de la estructura química de varios superplastificantes, en particular un polímero poli(oxietileno) difosfonato, en la hidratación del cemento.

25 El documento EP 2 615 073 A1 describe un aditivo utilizado como dispersante para composiciones de cemento, el aditivo que tiene grupos fosfatos ésteres unidos por un grupo etoxi a un nitrógeno, estando dicho nitrógeno unido por una triazina a un grupo del tipo oxialquilado. Los inventores se dieron cuenta de que los rendimientos de composiciones hidráulicas, evaluados por la manejabilidad de dicha composición recién preparada y por la resistencia a la compresión de dicha composición en el estado endurecido, se podrían mejorar con respecto a los productos comercialmente disponibles del tipo difosfonato alcoxilado, mediante el uso de un aditivo químico particular, a saber, un polietilenglicol geminado éster fosfato según la invención.

35 Breve descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proponer un aditivo para composiciones hidráulicas que da una excelente manejabilidad después de la preparación, así como una mejora en la retención de la manejabilidad con el tiempo, por ejemplo después de un período de 45 minutos de almacenamiento y luego la remezcla.

40 Otro objeto de la presente invención es proponer un aditivo para composiciones hidráulicas que da muy buena resistencia a la compresión un día después de la colocación.

45 Otro objeto de la presente invención es proponer un aditivo para composiciones hidráulicas que da, al mismo tiempo, la retención de la manejabilidad y un rápido aumento en la resistencia del material.

50 La presente invención se refiere entonces a un aditivo químico para composiciones hidráulicas, dicho aditivo dotando a esta suspensión con excelente manejabilidad después de la preparación, así como después de un tiempo de almacenamiento especificado (por ejemplo 45 minutos o más), como se mide por el ensayo de asentamiento, sin bajar el valor de resistencia a la compresión del material obtenido un día después de la colocación. Este aditivo consiste en un polietilenglicol geminado mono- y diéster fosfato.

55 Los ensayos comparativos presentados en la sección experimental de la presente solicitud, de hecho demuestran la superioridad de los aditivos según la presente invención (manejabilidad y resistencia a la compresión) en comparación con productos del tipo difosfonato alcoxilado, disponibles comercialmente bajo el nombre CHRYSO®FLUID en la gama Optima, en particular el producto Optima 100. El uso de los aditivos según la invención hace que sea posible aumentar las resistencias a la compresión a una edad temprana (1 día) garantizando al mismo tiempo una mejora en la trabajabilidad.

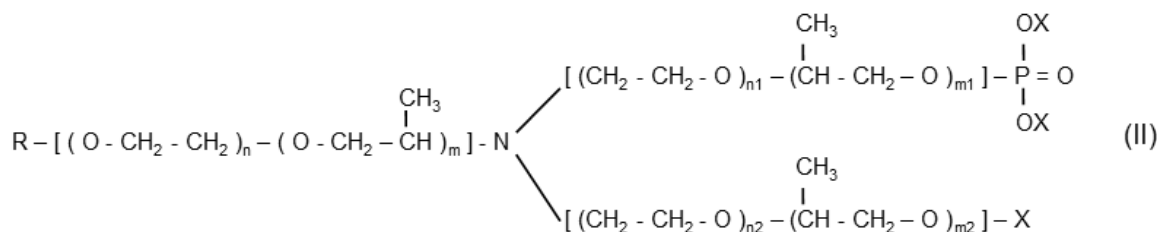
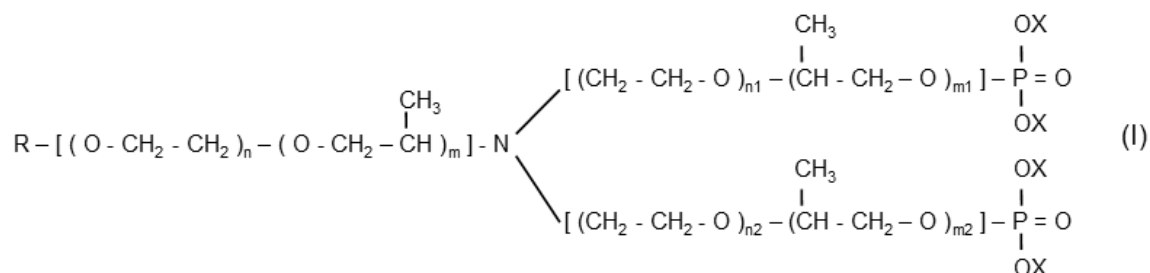
60 Los aditivos según la invención hacen posible tanto reducir la cantidad de agua requerida para obtener una composición hidráulica manejable, como prolongar la trabajabilidad de la composición, pero sin causar un gran retraso en el fraguado.

65 Descripción detallada de la invención

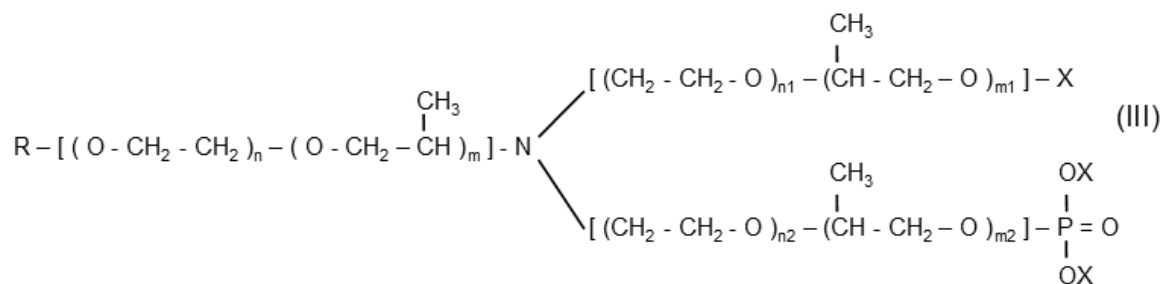
Aditivo

Un primer objeto de la presente invención consiste en un aditivo para composiciones hidráulicas, que comprende una mezcla de los compuestos de las siguientes fórmulas (I), (II) y (III):

5



10



15

en las cuales:

20

los grupos (CH₂-CH₂-O) y (CH₂-CH(CH₃)-O) están dispuestos en bloques, alternativamente o aleatoriamente, n, n₁ y n₂, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive), m, m₁ y m₂, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

25

con n + m ≥ 10,

con n₁ + m₁ ≥ 1,

con n₂ + m₂ ≥ 1,

el grupo R se elige de uno o más de los elementos H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, PO₃X₂ o el grupo NYZ en el cual:

30

Y y Z pueden ser iguales o diferentes,

Y representa (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - PO₃X₂ o (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - H,

Z representa (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - PO₃X₂ o (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - H,

n₃ y n₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive) y

35

m₃ y m₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

X representa H o M y

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente.

40

El aditivo según la invención consiste en una mezcla de compuestos poli(etilenglicoles) geminados ésteres fosfatos, en otras palabras de compuestos polietilenglicoles, opcionalmente sustituidos, terminados en un

extremo con un grupo geminado que lleva al menos una función éster fosfato. Por tanto, este grupo geminado puede ser del tipo monoéster fosfato o diéster fosfato. El grupo " geminado diéster fosfato " también se denomina grupo "gem-difosfato" y comprende dos ésteres fosfatos unidos a uno y el mismo átomo de nitrógeno. El grupo " geminado monoéster fosfato " comprende un grupo éster fosfato y un grupo oxialquilado, estos dos grupos estando unidos a uno y el mismo átomo de nitrógeno. Para todos los fines útiles, cabe señalar que el grupo "gem-difosfato" según la invención es diferente del grupo "gem-bisfosfonato" y del grupo "amino-metilen fosfónico" descritos en la técnica anterior.

Por lo tanto, el compuesto de fórmula (I), un componente del aditivo según la invención, es un compuesto poli(etilenglicol) geminado diéster fosfato, mientras que los compuestos de fórmulas (II) y (III), que pueden ser idénticos o diferentes, son compuestos poli(etilenglicoles) geminados monoésteres fosfatos.

Se observa, para todos los fines útiles, en el contexto de la presente invención, que:

- 15 - los grupos representados por $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})$ o $(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)$ son equivalentes y también pueden estar representados por (EO), también llamado óxido de etileno,
- los grupos representados por $(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O})$ o $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O})$ o $(\text{O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3))$ o $(\text{O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3))$ son equivalentes y también pueden estar representados por (PO), también llamado óxido de propileno,
- 20 - los grupos EO y PO, dispuestos a cada lado del átomo de nitrógeno o que constituyen el grupo R en los compuestos de la presente invención, están dispuestos en bloques, alternativamente o aleatoriamente. Por lo tanto, como un ejemplo, las cadenas polialquilenglicoles pueden consistir en grupos PO insertados en el medio de un conjunto de grupos EO o, alternativamente, las cadenas polialquilenglicoles puede consistir en una serie con un número determinado de grupos PO y luego un número determinado de grupos EO.

El aditivo según la invención, o la mezcla de compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III), puede estar en forma de sales, estequiométricas o no, mezcladas o no, y puede estar constituido con metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aminas o amonios cuaternarios.

30 Según una modalidad, el aditivo según la invención está en forma ácida.

Según otra modalidad, el aditivo según la invención es en forma neutralizada.

35 Según todavía otra modalidad, el aditivo según la invención está en la forma parcialmente o completamente neutralizada.

40 Cuando está en la forma de sales, el aditivo según la invención puede ser en particular una sal de calcio, una sal de sodio o una sal de dietanolamina.

Según una modalidad, el aditivo según la invención es tal que M se selecciona del grupo que consiste en el ión potasio, el ión sodio, el ión litio, el ión calcio, el ión magnesio, el ión amonio y una mezcla de estos iones.

45 El aditivo según la invención puede estar en forma líquida o en forma sólida, por ejemplo, puede estar soportado sobre un soporte adecuado, del tipo mineral (sílice, sílice de pirólisis, CaCO_3 , etc.).

El aditivo según la invención puede ser soluble en agua o dispersable en agua.

50 Según una modalidad, el aditivo según la invención es tal que, en las fórmulas (I), (II) y (III), $n_1 + m_1 \leq 10$ y $n_2 + m_2 \leq 10$.

Según otra modalidad, el aditivo según la invención es tal que, en las fórmulas (I), (II) y (III), n_2 y n_1 son iguales a 1 y m_1 y m_2 son iguales a 0.

55 Según todavía otra modalidad, el aditivo según la invención es tal que, en las fórmulas (I), (II) y (III), R representa CH_3 .

60 Según una modalidad, el aditivo según la invención es tal que, en las fórmulas (I), (II) y (III), n varía entre 10 y 120 (inclusive).

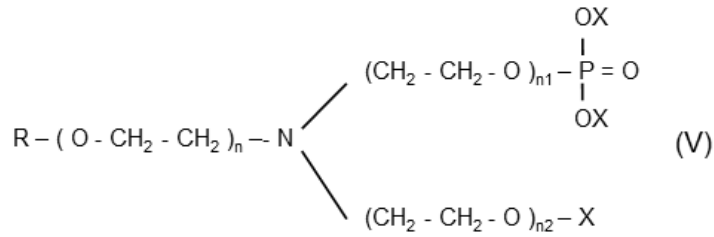
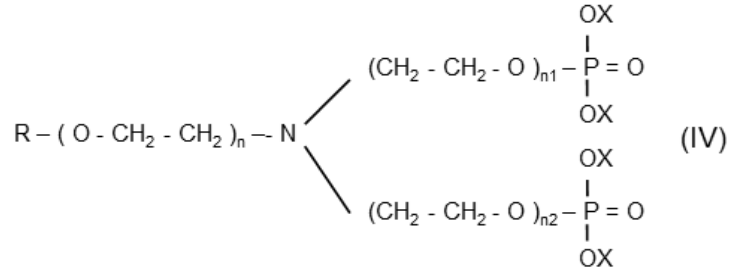
Según otra modalidad, el aditivo según la invención es tal que, en las fórmulas (I), (II) y (III), n varía entre 20 y 80 (inclusive).

65 Según una modalidad, el grupo R en los compuestos de fórmula (I), (II) o (III) puede representar una cadena de carbono lineal o ramificada que comprenda entre 1 y 4 átomos de carbono (inclusive). "Ramificada" se entiende, en contraposición a una cadena lineal, como una cadena de carbono

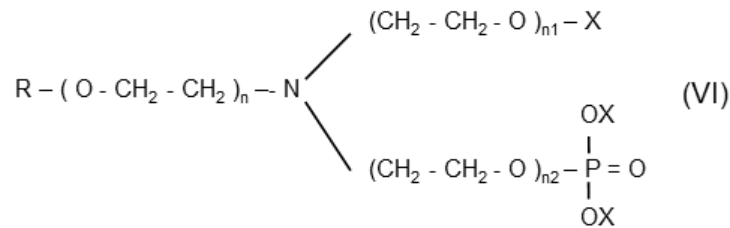
que comprende al menos un grupo sustituyente en el lateral.

Según una modalidad, la presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas, que comprende una mezcla de los compuestos de las siguientes fórmulas (IV), (V) y (VI):

5

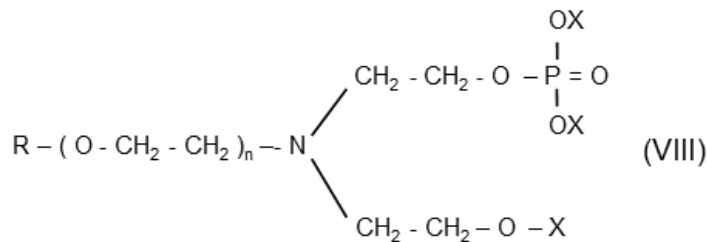
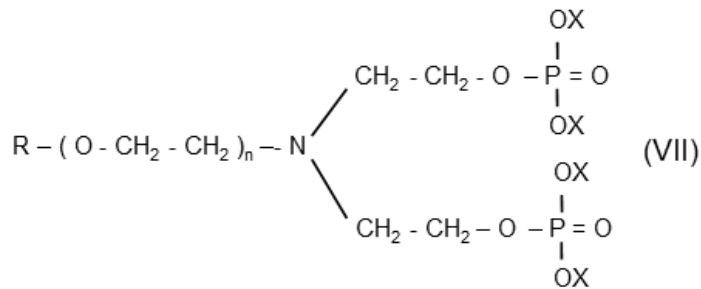


10



en las que R, n, n₁, n₂ y X son como se ha definido anteriormente.

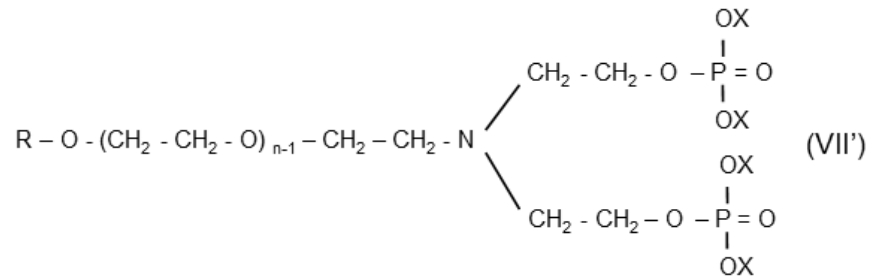
15 Según otra modalidad, la presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas, que comprende una mezcla de los compuestos de las siguientes fórmulas (VII) y (VIII):



20

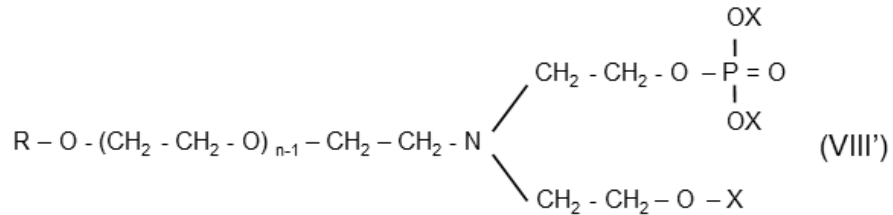
en las que R, n y X son como se definió anteriormente.

25 El aditivo de fórmula (VII) también puede ser representado por el aditivo de la siguiente fórmula (VII'):



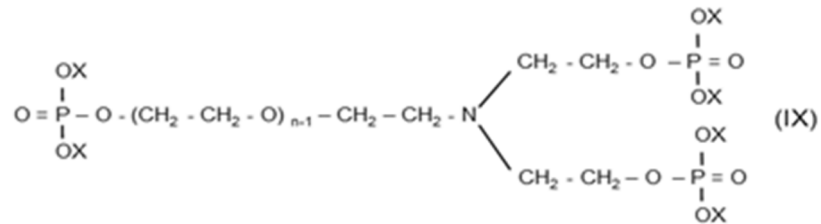
5 en la que R, n y X son como se definió anteriormente.

El aditivo de fórmula (VIII) también puede ser representado por el aditivo de la siguiente fórmula (VIII'):

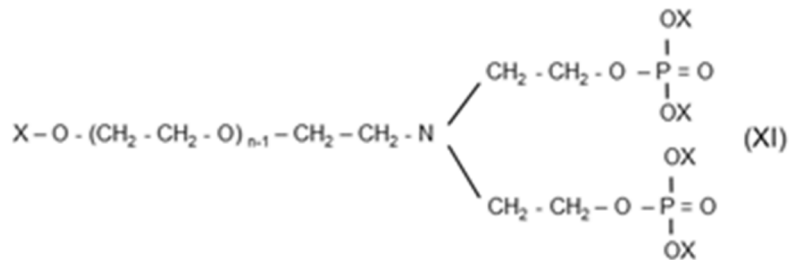
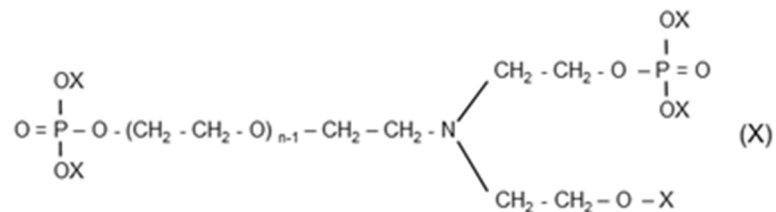


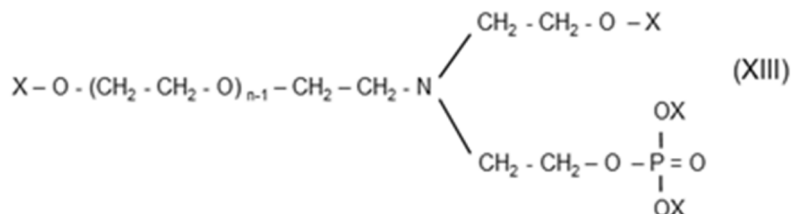
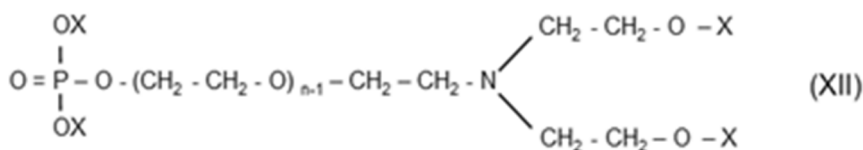
10 en la que R, n y X son como se definió anteriormente.

Según otra modalidad, la presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas, que comprende una mezcla de los compuestos de las siguientes fórmulas (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII):



15

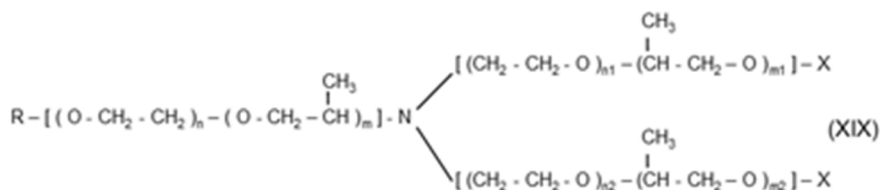




5 en las que R, n y X son como se definió anteriormente.

Según esta modalidad, el aditivo según la invención comprende una mezcla de compuestos trifosfatos, difosfatos y monofosfatos.

10 Según una modalidad de la presente invención, el aditivo para composiciones hidráulicas comprende además un compuesto de fórmula (XIX):



15 Según una modalidad, el aditivo para composiciones hidráulicas comprende además un compuesto de fórmula (XIX) en una cantidad de menos de 1% en peso.

20 Según una modalidad, el aditivo según la presente invención comprende además los compuestos (I'), (II') y (III'), de las fórmulas idénticas a los compuestos (I), (II) y (III), respectivamente, la única diferencia siendo que el grupo X de cada una de las funciones éster-fosfatas representa H, el catión M o un compuesto de fórmula (I), (II) o (III), unido al compuesto por una de las funciones hidroxilas de la cadena $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{n_1} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CH}_3 - \text{O})_{m_1} - \text{O})_{m_1}$ o $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{n_2} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CH}_3 - \text{O})_{m_2} - \text{O})_{m_2}$. Por lo tanto, según esta modalidad, cada fosfato de cada función de éster de fosfato es capaz de formar dos enlaces ésteres fosfatos adicionales.

25 Según una modalidad, el aditivo según la presente invención comprende además los compuestos (IV'), (V') y (VI'), de las fórmulas idénticas a los compuestos (IV), (V) y (VI), respectivamente, la única diferencia siendo que el grupo X de cada una de las funciones éster-fosfatas representa H, el catión M o un compuesto de fórmula (IV), (V) o (VI), unido al compuesto por una de las funciones hidroxilas de la cadena $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{n_1}$ o $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{n_2}$. Por lo tanto, según esta modalidad, cada fosfato de cada función de fosfato de éster es capaz de formar dos enlaces ésteres fosfatos adicionales.

30 Según una modalidad, el aditivo según la presente invención comprende además compuestos (VII'') y (VIII''), de las fórmulas idénticas a los compuestos (VII) y (VIII), respectivamente, la única diferencia siendo que el grupo X de cada una de las funciones éster-fosfatas representa H, el catión M o un compuesto de fórmula (VII) o (VIII), unido al compuesto por una de sus funciones hidroxilas de la cadena etoxilada. Por lo tanto, según esta modalidad, cada fosfato de cada función de fosfato de éster es capaz de formar dos enlaces ésteres fosfatos adicionales. Por lo tanto, el compuesto (VII'') puede formar hasta 4 enlaces ésteres fosfatos adicionales y el compuesto (VIII'') puede formar hasta 2 enlaces ésteres fosfato adicionales.

40 Composición hidráulica

En el contexto de la presente invención, la composición hidráulica es una formulación acuosa que contiene agua, al menos un aglutinante hidráulico y al menos un aditivo según la invención. El aglutinante hidráulico

comprende al menos un cemento, por ejemplo, un cemento Portland. También podemos mencionar, para todos los efectos útiles, los aglutinantes hidráulicos del tipo cemento de aluminato de calcio y cemento de sulfo-aluminato de calcio.

5 La dosificación del aditivo según la invención depende principalmente de la cantidad de aglutinantes hidráulicos en la composición hidráulica. Muy a menudo, se expresa en materia seca de aditivo con respecto al peso total del aglutinante hidráulico (por ejemplo cemento en las composiciones de hormigón y mortero).

10 Según una modalidad de la presente invención, dicha composición hidráulica comprende de 0.05% a 5% en peso seco de dicho aditivo con respecto al peso seco de cemento.

Según otra modalidad de la presente invención, dicha composición hidráulica comprende, expresado en porcentaje en peso seco de dicho aditivo con respecto al peso seco de cemento, de 0.1% a 3% de dicho aditivo.

15 Esta composición hidráulica está, por ejemplo, destinada para la fabricación de una lechada, una masilla, un adhesivo, un hormigón o un mortero. Esta composición puede comprender impurezas, por ejemplo arcillas. Esta composición puede comprender en particular látex, fibras, gránulos orgánicos, gránulos inorgánicos, cargas y/o CaCO_3 .

25 Las composiciones hidráulicas, por ejemplo las composiciones de hormigón y mortero, para las cuales el aditivo según la invención puede ser útil, pueden comprender varios tipos de cementos como aglutinante hidráulico, tales como los cementos CEM I, CEM II, CEM III, CEM V como los descritos en la norma EN 197-1. Entre estos últimos, los cementos CEM I no comprenden ningún aditivo. Es, sin embargo, posible añadir escorias, cenizas volantes, rellenos calcáreos y/o cargas silíceas a estos cementos. Las composiciones de hormigón pueden ser hormigones con diferentes grados de resistencia, tales como C20/25 a C100/115.

30 Según una modalidad, la composición hidráulica según la invención comprende de 10 a 90% en peso de aglutinante hidráulico.

Según una modalidad, la composición hidráulica según la invención comprende, con respecto al peso total de la composición:

- 35
- de 2 a 15% en peso de agua,
 - de 10 a 30% en peso de aglutinante hidráulico que comprende un cemento y
 - de 0,05 a 3% en peso de dicho al menos un aditivo.

40 Según esta modalidad, la composición hidráulica según la invención también puede comprender además de 10 a 60% en peso de arena.

Según una modalidad, la composición hidráulica según la invención comprende, con respecto al peso total de la composición:

- 45
- de 2 a 15% en peso de agua,
 - de 10 a 30% en peso de aglutinante hidráulico que comprende un cemento,
 - de 0,05 a 3% en peso de dicho al menos un aditivo,
 - de 10 a 60% en peso de arena y
 - 50 - de 10 a 60% en peso de una o más gravas.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además uno o más de los siguientes ingredientes:

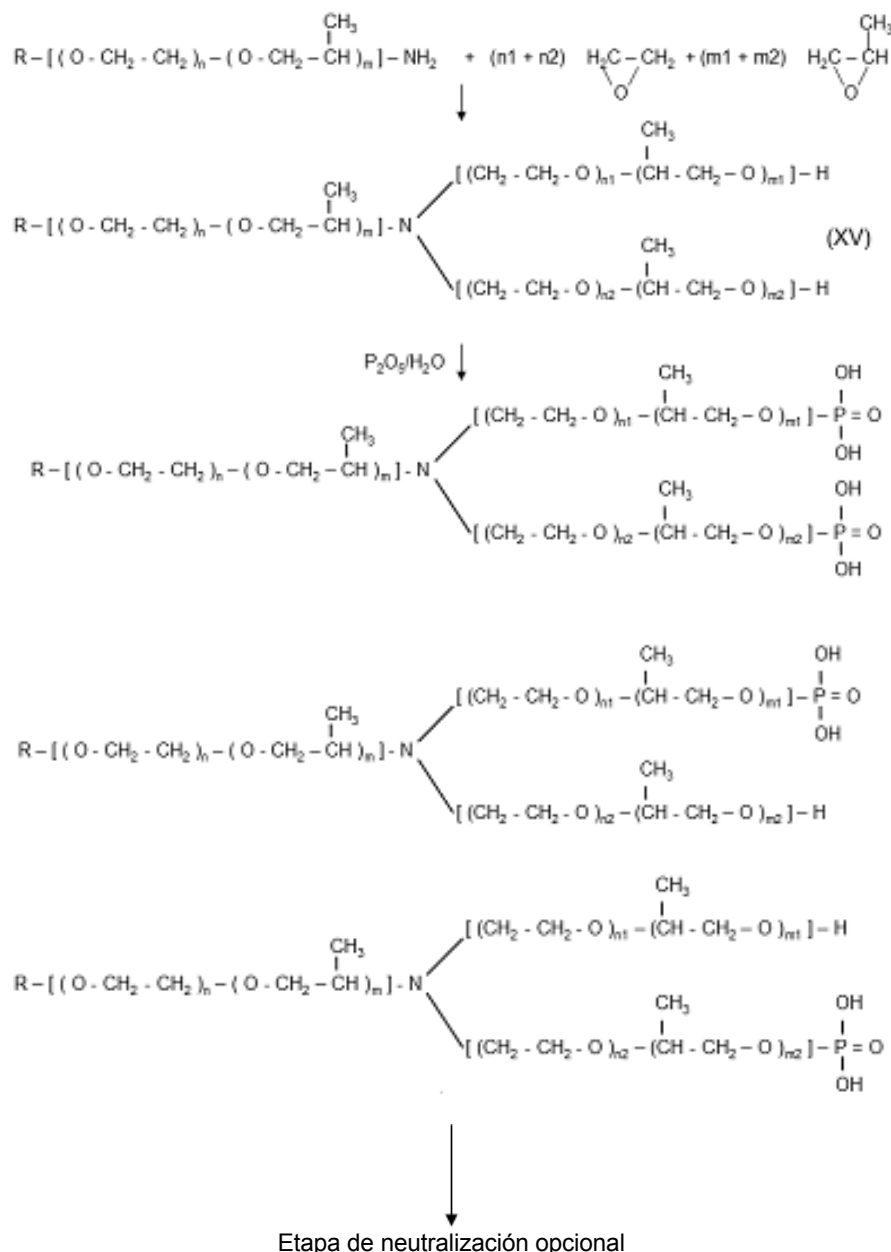
- 55
- arena,
 - gravas,
 - gránulos,
 - cargas finas o ultrafinas, por ejemplo carbonato de calcio o sílice,
 - 60 - agente antiespumante,
 - espesante,
 - estabilizador,
 - biocida o agente antibacteriano,
 - modificador del pH y
 - 65 - acelerador o retardador de fraguado.

Procedimiento de fabricación del aditivo según la invención

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de fabricación del aditivo para composiciones hidráulicas según la invención, por reacción entre una amina y epóxidos.

5 Más precisamente, el procedimiento de preparación del aditivo según la invención consiste en una etapa de oxialquilación de un compuesto de amina y luego una etapa de fosfatación del compuesto intermedio así obtenido.

10 El procedimiento de fabricación del aditivo según la invención puede ser representado según el siguiente mecanismo, en dos, opcionalmente tres, etapas:



15

20

Aditivo según las fórmulas (I), (II) y (III) con R, n, n₁, n₂, m, m₁ y m₂ como se definió anteriormente.

25

Según una primera etapa, la oxialquilación del compuesto de amina primaria R-[(EO)_n-(PO)_m]-NH₂, en la que R, n y m son como se definió anteriormente, se lleva a cabo en presencia de óxido de etileno (C₂H₄O) y de óxido de propileno (C₃H₇O). Esta primera etapa se lleva a cabo en presencia de al menos (n₁ + n₂) moles de óxido de etileno y de al menos (m₁ + m₂) moles de óxido de propileno. Según una segunda etapa, se lleva a cabo la fosfatación de los compuestos intermedios así obtenidos. Según una tercera etapa opcional, la mezcla de compuestos fosfatos obtenidos se neutraliza parcialmente o totalmente.

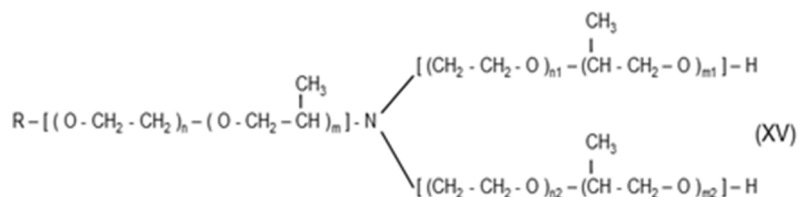
Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un aditivo como se definió anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 5 - oxialquilación del compuesto de fórmula (XIV):



- 10 en presencia de al menos $(n_1 + n_2)$ moles de óxido de etileno y de al menos $(m_1 + m_2)$ moles de óxido de propileno por mol de compuestos de fórmula (XIV),

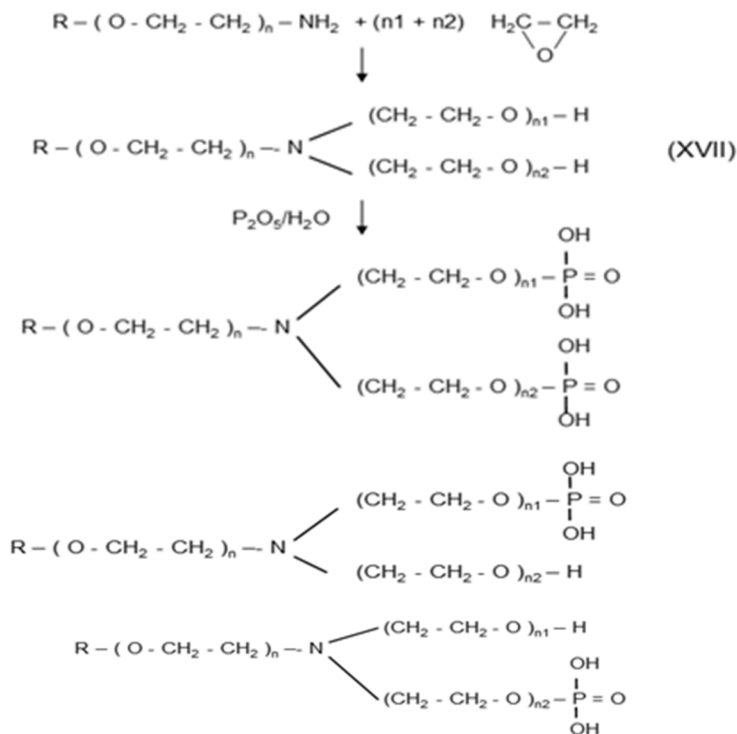
- fosfatación del compuesto intermedio de fórmula (XV):



- 15 en presencia de P_2O_5 y agua y

- opcionalmente, la neutralización parcial o completa del compuesto fosfato obtenido, a fin de obtener un aditivo que comprenda una mezcla de los compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III).

- 20 Según una modalidad, el procedimiento de fabricación del aditivo según la invención puede ser representado según el siguiente mecanismo:



- 25

Etapa de neutralización opcional

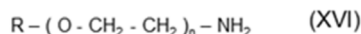
- 30

Aditivo según las fórmulas (IV), (V) y (VI)

con R, n, n₁ y n₂ como se definió anteriormente.

5 Por lo tanto, según esta modalidad, el procedimiento de preparación de un aditivo según las fórmulas (IV), (V) y (VI) comprende las siguientes etapas:

- oxialquilación del compuesto de fórmula (XVI):

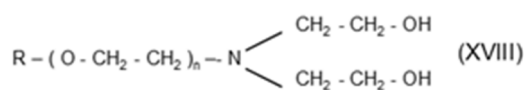


10

en presencia de al menos (n₁ + n₂) moles de óxido de etileno por mol de compuestos de fórmula (XVI),

- fosfatación del compuesto intermedio de fórmula (XVII):

15



en presencia de P₂O₅ y agua y

20

- opcionalmente, la neutralización parcial o completa del compuesto fosfato obtenido, a fin de obtener un aditivo que comprenda una mezcla de los compuestos de fórmulas (IV), (V) y (VI).

Según otra modalidad, el procedimiento de fabricación de un aditivo según la invención puede ser representado según el siguiente mecanismo:

25

Etapas de neutralización opcional

Aditivo según las fórmulas (VII) y (VIII), o (VII') y (VIII')

con R y n como se definió anteriormente.

30

Por lo tanto, según esta modalidad, el procedimiento de preparación de un aditivo según las fórmulas (VII) y (VIII) comprende las siguientes etapas:

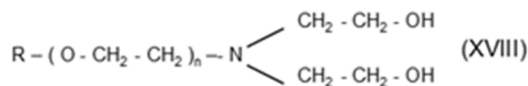
- oxialquilación del compuesto de fórmula (XVI):

35

en presencia de al menos 2 moles de óxido de etileno por mol de compuestos de fórmula (XVI),

- fosfatación del compuesto intermedio de fórmula (XVIII):

40



en presencia de P₂O₅ y agua y

45

- opcionalmente, la neutralización parcial o completa del compuesto fosfato obtenido, a fin de obtener un aditivo que comprenda una mezcla de los compuestos de fórmulas (VII) y (VIII).

Según una modalidad de la presente invención, la neutralización parcial o completa se lleva a cabo antes de la etapa de fosfatación.

50

Uso del aditivo según la invención

Un objeto de la presente invención consiste en el uso de un aditivo como el descrito anteriormente para la preparación de una composición hidráulica.

55

Según una modalidad, el uso de este aditivo para composición hidráulica hace que sea posible mejorar la manejabilidad de la composición hidráulica que lo contiene.

Según este uso, dicha composición hidráulica comprende al menos un aglutinante hidráulico, por ejemplo un cemento.

- 5 Según una modalidad, dicha composición está destinada para preparar un hormigón o un mortero.

Otros procedimientos

- 10 La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un hormigón, que comprende una etapa que consiste en la adición de una cantidad adecuada de un aditivo para composiciones hidráulicas como el descrito anteriormente.

- 15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de obtención de una composición hidráulica que tiene una manejabilidad con el tiempo, comprendiendo dicho procedimiento una etapa que consiste en añadir una cantidad adecuada de un aditivo para composiciones hidráulicas como el descrito anteriormente.

EJEMPLOS

- 20 Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de varias composiciones hidráulicas. Las mediciones de consistencia, resistencia a la compresión y captura de aire se realizan en estas composiciones según los siguientes protocolos.

- 25 Medición de la manejabilidad (asentamiento) - hormigón

- Las mediciones de manejabilidad, también llamadas mediciones de asentamiento, se llevan a cabo a temperatura ambiente, por medio de un cono sin una base, de forma troncocónica, de acero galvanizado, llamado cono de Abrams, según la norma EN 12350-2. Este cono tiene las siguientes características:

- 30 Diámetro superior: 100 ± 2 mm,
Diámetro inferior: 200 ± 2 mm y
35 Altura: 300 ± 2 mm.

- El cono se coloca en una placa humedecida con una esponja.

- El cono se llena entonces con una cantidad especificada de cada una de las preparaciones. El llenado tarda 2 minutos. El contenido del cono se apisonado con una varilla de metal.

- 40 • *Medición de la manejabilidad en T0*

- Inmediatamente después del llenado, el cono se levanta verticalmente, lo que conduce al asentamiento de sus contenidos en la placa.

- 45 La diferencia en altura (en mm) entre la parte superior del cono y la superficie superior del disco redondo así constituido se mide después de 30 segundos.

- 50 • *Medición de la manejabilidad en T45*

- El hormigón se deja reposar durante 45 minutos, la formulación se mezcla de nuevo y luego se mide la manejabilidad con el cono de Abrams como se describió anteriormente.

- 55 La diferencia en altura (en mm) entre la parte superior del cono y la superficie superior del disco redondo así constituido se mide después de 30 segundos.

Medición de la captura de aire

- 60 La medición de la captura de aire se lleva a cabo según la norma EN 12.350-7, párrafo 3.3.

Medición de la resistencia a la compresión

- 65 Esto se mide según la norma EN 12390-3, párrafo 3. La resistencia a la compresión se expresa en MPa.

Ejemplo 1

En cada una de las siguientes pruebas 1-1 a 1-4 dadas a continuación, un mortero se prepara según la norma EN 196-1, mezclando con agitación: arena normalizada (EN 196-1), cemento (CEM I 52,5 N), agua y un aditivo fuera de la invención o según la invención. Las proporciones se dan en la Tabla 1 a continuación.

5

Ensayos de 1-1 y 1-2 (fuera de la invención)

Estas pruebas usan uno y el mismo aditivo, fuera de la invención, presente en la composición de mortero a diferentes concentraciones (0,45% y 1.2% respectivamente).

10

Este aditivo se basa en poli(etilenglicol) de peso molecular igual a 2,000 g/mol fosfatado en presencia de P_2O_5/H_2O en las siguientes condiciones:

15

- 260 g de PEG 2000 se pesan en un vaso de 800 ml,
- se calienta con agitación y 18,5 g de P_2O_5 se añaden poco a poco en el espacio de unos 30 minutos a una temperatura de $70 (\pm 5)^\circ C$,
- se deja reaccionar durante 3,5 h a $80 (\pm 5)^\circ C$,
- se diluye mediante la adición de 273 g de agua y
- se neutraliza por completo con sodio mediante la adición de 32,7 g de NaOH (50%).

20

El aditivo se obtiene en forma de un líquido concentrado (pH = 7,5) con un extracto seco de 50,3%.

25 Ensayo 1-3 (fuera de la invención)

Este ensayo usa un dispersante fuera de la invención.

Este agente se basa en poli(etilenglicol) de peso molecular igual a 5,500 g/mol fosfatado en presencia de P_2O_5/H_2O en condiciones similares a las de las pruebas de 1-1 y 1-2.

30

El aditivo se obtiene en forma de un líquido concentrado (pH = 7) con un extracto seco de 41.5%.

35 Ensayo 1-4 (según la invención)

Este ensayo ilustra la invención y usa un aditivo que comprende una mezcla de compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) en las que:

40

- m, m_1 y m_2 son iguales a 0,
- n = 45,
- n_1 y n_2 son iguales a 1,
- R representa CH_3 y
- X representa H.

45

Este aditivo se obtuvo de la siguiente manera:

- 310 g de compuestos de la siguiente fórmula se pesan en un vaso de 800 ml:

50

en la que R representa CH_3 y n = 45,

- se calienta con agitación y 22 g de P_2O_5 se añaden poco a poco en el espacio de unos 30 minutos a una temperatura de $45 (\pm 2)^\circ C$,
- se deja reaccionar durante 4 horas a $55 (\pm 5)^\circ C$,
- se diluye mediante la adición de 310 g de agua y
- se neutraliza por completo con sodio mediante la adición de 13.8 g de NaOH (50%).

55

El aditivo se obtiene en forma de un líquido concentrado (pH = 7.4) con un extracto seco de 53%.

60

Tabla 1

Ensayo	1-1	1-2	1-3	1-4
	Fuera de INV	Fuera de INV	Fuera de INV	Inversión
Arena (g)	2.700	2.700	2.700	2.700
Cemento (g)	900	900	900	900
Aditivo tal cual (g)	8,05	21,47	10	7,6
Agua (g)	435	435	435	435
% de aditivo seco/cemento	0,45	1,20	0,45	0,45

La manejabilidad se mide en T0 usando el ensayo descrito anteriormente adaptado al mortero (mini-cono Abrams) y se mide la captura de aire de cada una de las preparaciones de mortero.

5

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ensayo	1-1	1-2	1-3	1-4
	Fuera de NV	Fuera de NV	Fuera de NV	Inversión
Trabajabilidad T0 (mm)	100	175	140	270
Captura de aire (%)	5,7	6,0	5,7	5,9

10

El mejor resultado se obtiene con el aditivo según la inversión (ensayo 1-4).

15

Da una manejabilidad (o asentamiento) en T0 mayor que la de los morteros usando un agente fuera de la inversión (pruebas de 1-1 a 1-3).

Ejemplo 2

20

En cada una de las siguientes pruebas 2-1 a 2-3, se prepara un hormigón según la norma EN 480-1, mezclando con agitación: arena normalizada (0/4), cemento (CEM I 52.5N Holcim), gravas 4/11 y 11/22, agua y opcionalmente un aditivo según la técnica anterior o según la inversión. Las proporciones se dan en la tabla 3 a continuación.

25

Ensayo 2-1 (control)

Este ensayo constituye un control y no usa ningún dispersante.

30

Ensayo 2-2 (técnica anterior)

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un producto comercial vendido bajo el nombre CHRYSO®Fluid Optima 100.

35

El extracto seco de este aditivo es 30%.

40

Ensayo 2-3 (según la inversión)

Este ensayo ilustra la inversión y usa un aditivo que comprende una mezcla de compuestos de las fórmulas

(I), (II) y (III) en las que:

- m, m₁ y m₂ son iguales a 0,
- n = 45,
- 5 - n₁ y n₂ son iguales a 1,
- R representa CH₃ y
- X representa H.

El extracto seco de este aditivo es 41%.

10

Este aditivo se obtuvo según un procedimiento similar a lo de la ensayo 1-4.

Tabla 3

Ensayo	2-1	2-2	2-3
	Control	Técnica anterior	Invencción
Arena (kg)	51,6	51,6	51,6
Grava 4/11 (kg)	22,8	22,8	22,8
Grava 11/22 (kg)	36,6	36,6	36,6
Cemento (kg)	21	21	21
Aditivo tal cual (kg)	-	0,285	0,200
Agua (kg)	13,850	10,388	10,388
Reducción de agua		- 25%	- 25%

15

Se miden la manejabilidad en T0 y en T45, la resistencia a la compresión en D1 y la captura de aire de cada una de las preparaciones de hormigón. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4 a continuación.

20

Tabla 4

Ensayo	2-1	2-2	2-3
	Control	Técnica anterior	Invencción
Trabajabilidad T0 (mm)	200	130	180
Captura de aire (%)	1,8	4,5	3,9
Trabajabilidad T45 (mm)	185	0	50
Resistencia D1 (MPa)	7,97	10,48	14,65

25

El mejor resultado se obtiene con el aditivo según la invención (ensayo 2-3):

- hace que sea posible reducir la cantidad de agua en un 25% con respecto al control (ensayo 2-1),
- hace posible alcanzar una manejabilidad (o asentamiento) en T0 mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (ensayo 2-2),
- 30 - además, hace que sea posible obtener una captura de aire (sinónimo de zonas de debilidad en el hormigón) menor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (ensayo 2-

- 2),
 - su manejabilidad en T45 es mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (ensayo 2-2). Por lo tanto, el hormigón tiene una mejor retención de asentamiento respecto a una composición de hormigón que usa un aditivo según la técnica anterior (ensayo 2-2) y
 - hace posible obtener una resistencia a las 24h que es muy significativamente mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (ensayo 2-2).

Ejemplo 3

En cada una de las siguientes pruebas 3-1 a 3-3, se prepara un hormigón según la norma EN 480-1, mezclando con agitación: arena normalizada (0/4), cemento (CEM I 52.5N Holcim), gravas 4/11 y 11/22, agua y opcionalmente un aditivo según la técnica anterior o según la invención. Las proporciones se dan en la Tabla 5 a continuación.

Ensayo 3-1 (control)

Este ensayo constituye un control y no usa ningún dispersante.

Ensayo 3-2 (técnica anterior)

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un producto comercial vendido bajo el nombre CHRYSO®Fluid Optima 100.

El extracto seco de este aditivo es 30%.

Ensayo 3-3 (según la invención)

Este ensayo ilustra la invención y usa un aditivo que comprende una mezcla de compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III) en las que:

- m, m₁ y m₂ son iguales a 0,
- n = 45,
- n₁ y n₂ son iguales a 1,
- R representa CH₃ y
- X representa H.

El extracto seco de este aditivo es 41%.

Este aditivo se obtuvo según un procedimiento similar a lo de la prueba 1-4.

Tabla 5

Ensayo	3-1	3-2	3-3
	Control	Técnica anterior	Invención
Arena (kg)	51,6	51,6	51,6
Grava 4/11 (kg)	22,8	22,8	22,8
Grava 11/22 (kg)	36,6	36,6	36,6
Cemento (kg)	21	21	21
Aditivo tal cual (kg)	-	0,121	0,087
% de aditivo seco/cemento	-	0,17	0,17
Agua (kg)	13,349	11,555	11,496
Reducción de agua		- 13,9%	- 13,4%

Se miden la manejabilidad en T0 y en T45, la resistencia a la compresión en D1 y la captura de aire de cada una de las preparaciones de hormigón. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6 a continuación.

5

Tabla 6

Ensayo	3-1	3-2	3-3
	Control	Técnica anterior	Invencción
Trabajabilidad T0 (mm)	195	180	195
Captura de aire (%)	1,8	4,1	3,9
Trabajabilidad T45 (mm)	110	0	100
Resistencia D1 (mPa)	6,99	9,43	10,89

10

El mejor resultado se obtiene con el aditivo según la invención (prueba 3-3):

15

- hace posible alcanzar una manejabilidad (o asentamiento) en T0 mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (prueba 3-2),

- además, hace que sea posible obtener una captura de aire (sinónimo de zonas de debilidad en el hormigón) menor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (prueba 3-2),

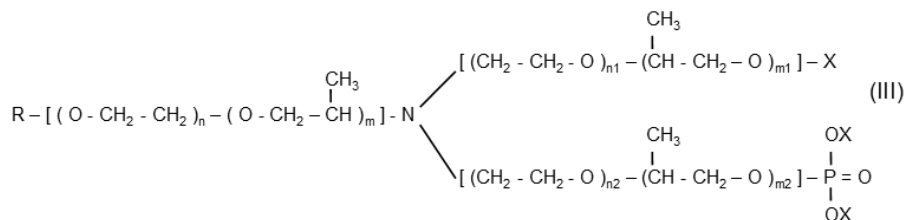
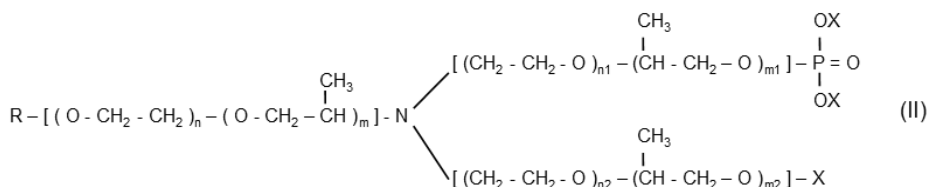
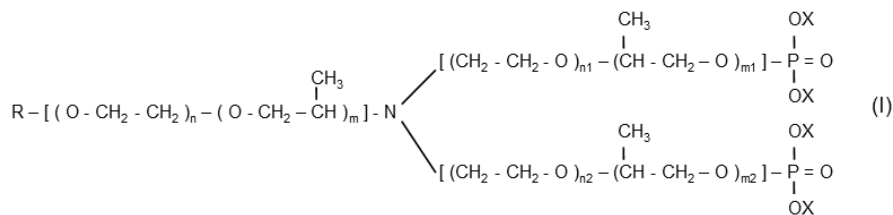
20

- su manejabilidad en T45 es mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (prueba 3-2). Por lo tanto, el hormigón tiene una mejor retención de asentamiento respecto a una composición de hormigón que usa un aditivo según la técnica anterior (prueba 3-2) y

- hace que sea posible obtener una resistencia en D1 que es significativamente mayor que la de la composición que usa un aditivo según la técnica anterior (prueba 3-2).

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para composiciones hidráulicas, que comprende una mezcla de los compuestos de las siguientes fórmulas (I), (II) y (III):



en las cuales:

los grupos (CH₂-CH₂-O) y (CH₂-CH(CH₃)-O) están dispuestos en bloques, alternativamente o aleatoriamente,

n, n₁ y n₂, independientemente unos de otro, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive),

m, m₁ y m₂, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

con n + m ≥ 10,

con n₁ + m₁ ≥ 1,

con n₂ + m₂ ≥ 1,

el grupo R se elige de uno o más de los elementos H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, PO₃X₂ o el grupo NYZ en el cual:

Y y Z pueden ser iguales o diferentes,

Y representa (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - PO₃X₂ o (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - H,

Z representa (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - PO₃X₂ o (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - H,

n₃ y n₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive) y

m₃ y m₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

X representa H o M y

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente.

2. Aditivo según la reivindicación 1, en el que n₁ + m₁ ≤ 10 y n₂ + m₂ ≤ 10.

3. Aditivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual, en las fórmulas (I), (II) y (III), n₁ y n₂ son iguales a 1 y m₁ y m₂ son iguales a 0.

4. Aditivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual, en las fórmulas (I), (II) y (III), R representa CH₃.

5. Aditivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual M se selecciona del grupo que consiste en el ión potasio, el ión sodio, el ión litio, el ión calcio, el ión magnesio, el ión amonio y una mezcla

de estos iones.

6. Aditivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual, en la fórmula (I), m es igual a 0.

5

7. Aditivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, según el cual en la fórmula (I), n varía entre 20 y 120 (inclusive).

8. Composición hidráulica que comprende:

10

- agua,
- un aglutinante hidráulico que comprende un cemento y
- al menos un aditivo para composiciones hidráulicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

15

9. Composición hidráulica según la reivindicación 8, que comprende, con respecto al peso total de la composición:

20

- de 2 a 15% en peso de agua,
- de 10 a 30% en peso de aglutinante hidráulico que comprende un cemento y
- de 0.05 a 3% en peso de dicho al menos un aditivo.

10. Composición hidráulica según la reivindicación 9, que comprende además de 10 a 60% en peso de arena.

25

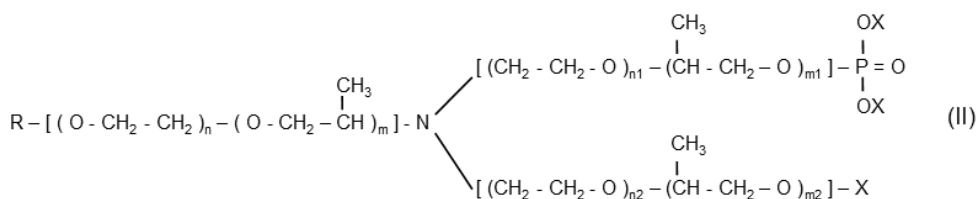
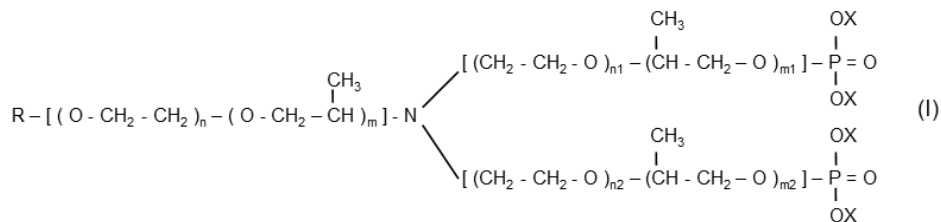
11. La composición hidráulica para hormigón según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende:

30

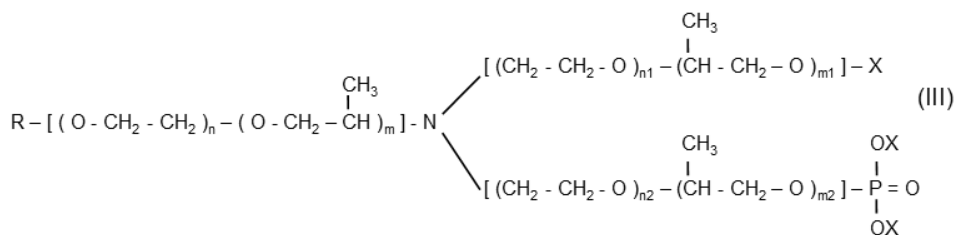
- de 2 a 15% en peso de agua,
- de 10 a 30% en peso de aglutinante hidráulico que comprende un cemento,
- de 0.05 a 3% en peso de dicho al menos un aditivo,
- de 10 a 60% en peso de arena y
- de 10 a 60% en peso de una o más gravas.

35

12. Procedimiento para preparar un aditivo para composiciones hidráulicas, este aditivo comprende una mezcla de compuestos de las siguientes fórmulas (I), (II) y (III):



40



en las cuales:

45

los grupos (CH₂-CH₂-O) y (CH₂-CH(CH₃)-O) están dispuestos en bloques, alternativamente o aleatoriamente,

ES 2 652 687 T3

n, n₁ y n₂, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive),

m, m₁ y m₂, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

5 con n + m ≥ 10,

con n₁ + m₁ ≥ 1,

con n₂ + m₂ ≥ 1,

el grupo R se elige de uno o más de los elementos H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, PO₃X₂ o el grupo NYZ en el cual:

10

Y y Z pueden ser iguales o diferentes,

Y representa (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - PO₃X₂ o (EO)_{n3} - (PO)_{m3} - H,

Z representa (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - PO₃X₂ o (EO)_{n4} - (PO)_{m4} - H,

15

n₃ y n₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 1 y 150 (inclusive) y

m₃ y m₄, independientemente unos de otros, son números enteros que varían entre 0 y 150 (inclusive),

20 X representa H o M y

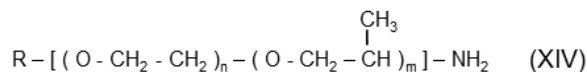
20

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente,

este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- oxialquilación del compuesto de fórmula (XIV):

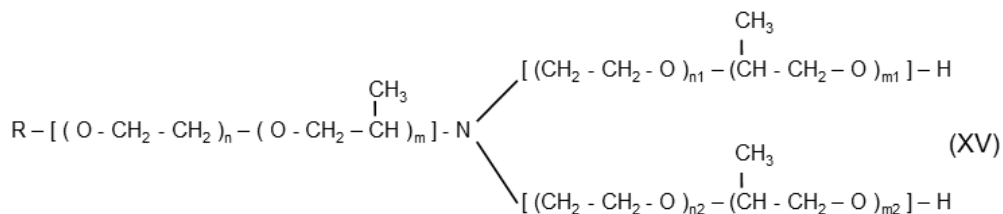
25



en presencia de al menos (n₁ + n₂) moles de óxido de etileno y al menos (m₁ + m₂) moles de óxido de propileno por mol del compuesto de fórmula (XIV),

30

- fosfatación del compuesto intermedio de fórmula (XV):



en presencia de P₂O₅ y agua y

35

- opcionalmente, la neutralización parcial o completa del compuesto fosfato así obtenido, a fin de obtener un aditivo que comprenda una mezcla de los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III).

13. Uso del aditivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para preparar una composición hidráulica seleccionada de un hormigón y un mortero.

40

14. Procedimiento para preparar de una composición hidráulica, que consiste en añadir el aditivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a dicha composición.