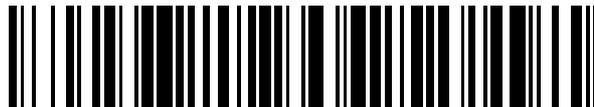


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 964**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009 PCT/EP2009/060968**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010 WO10026085**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09782192 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2331478**

54 Título: **Uso de composiciones de fraguado hidráulico reducidas en agua, con fluidez prolongada en el tiempo**

30 Prioridad:

26.08.2008 EP 08162982

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

07.03.2018

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**FRUNZ, LUKAS;
SULSER, UELI;
ZIMMERMANN, JÖRG y
GRESSER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 657 964 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

Uso de composiciones de fraguado hidráulico reducidas en agua, con fluidez prolongada en el tiempo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al sector de los aditivos para sistemas de fraguado hidráulico, en particular de los agentes dispersantes para composiciones de hormigón.

Estado de la técnica

10 Polímeros a base de ácidos carboxílicos α - β -insaturados con cadenas laterales de polialquilenglicol, los denominados policarboxilatos, se emplean ya desde hace tiempo en la tecnología del hormigón como agentes dispersantes, en particular como licuadores de alto rendimiento debido a su intensa reducción del agua. Estos polímeros tienen una estructura de polímero en forma de peine. Estos polímeros mejoran, en el caso de un valor de agua/cemento (w/z) igual, la aptitud para el tratamiento del hormigón o reducen, en el caso de una aptitud para el tratamiento igual, la sollicitación de agua y, con ello, el valor w/z , lo cual conduce a un aumento de la resistencia a la presión y de la estanqueidad.

15 Los policarboxilatos habituales reducen, en el caso de una aptitud para el tratamiento igual, la sollicitación de agua y, con ello, el valor w/z en aproximadamente un 20 a 30%, comparado con composiciones de hormigón sin estos polímeros. Licuadores con una reducción del agua tan intensa se denominan licuadores de alto rendimiento. Para determinadas aplicaciones, por ejemplo para hormigón de transporte de la clase de acabado C20, por ejemplo con una proporción de cemento de 265 kg por metro cúbico de hormigón y una tasa de reducción del agua del 10%, u hormigón de transporte de la clase de acabado C30 con una proporción de cemento de 295 kg por metro cúbico de hormigón y una tasa de reducción del agua de 12-15% se desea una tasa de reducción del agua menor de a lo sumo 15%. Esto sólo se puede conseguir con los policarboxilatos habituales si éstos se emplean en una baja dosificación, lo cual conduce a una rápida caída de las dimensiones de la expansión y, por consiguiente, a una aptitud para el tratamiento reducida. Precisamente en el caso del hormigón de transporte se desea, sin embargo, una aptitud para el tratamiento prolongada, dado que el hormigón debe ser transportado a lo largo de un determinado intervalo de tiempo, por ejemplo desde la producción hasta las instalaciones de tratamiento. De manera correspondiente, es estado de la técnica el que para aplicaciones con una baja tasa de reducción del agua no se empleen licuadores de alto rendimiento, sino licuadores de la primera generación, por ejemplo condensados de melamina-ácido sulfónico-formaldehído. Sin embargo, estos licuadores son ecológicamente problemáticos debido a la liberación del formaldehído tóxico y, por lo tanto, no son deseados. Otros licuadores conocidos con una baja tasa de reducción del agua se basan en ligninsulfonatos o naftalinsulfonatos tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO02081400A1. Licuadores de este tipo presentan el inconveniente de que las composiciones producidas con los mismos se colorean. Además, estos licuadores conocidos deben emplearse en dosificaciones relativamente altas con el fin de alcanzar la tasa de reducción del agua deseada y garantizan, no obstante, una aptitud para el tratamiento claramente reducida. Además, licuadores de este tipo de la primera generación presentan, a pesar de una elevada dosificación, una aptitud para el tratamiento en parte insuficiente.

40 Se ha demostrado ahora que los licuadores de hormigón conocidos sólo pueden emplearse de manera condicionada para composiciones de fraguado hidráulico con una baja tasa de reducción del agua en el caso de una aptitud para el tratamiento constante. Los licuadores conocidos deben emplearse en dosificaciones tan bajas que se empeora la aptitud para el tratamiento, o deben emplearse en dosificaciones tan altas con el fin de alcanzar la tasa de reducción del agua deseada, de modo que la composición apenas fragua ya.

A este respecto, el documento EP 1 795 511 A1 (Sika Technology AG) describe, p. ej., una composición a base de un licuador de policarboxilato y un polialquilenglicol que posibilita, en particular, una prolongación del tiempo de tratamiento de composiciones de fraguado hidráulico. Los licuadores de policarboxilato empleados concretamente presentan en este caso una relación de monómeros de ácidos a monómeros restantes de al menos 1,76.

45 Descripción de la invención

Por lo tanto, es misión de la presente invención proporcionar agentes dispersantes en los que se superen los inconvenientes del estado de la técnica y que sean adecuados para alcanzar un efecto de licuación suficiente, es decir, una tasa de reducción del agua deseada de 5 a 15% y alcanzar una aptitud para el tratamiento prolongada de composiciones de fraguado hidráulico.

50 Sorprendentemente, se encontró que esto se puede alcanzar mediante el uso de un polímero **P** de acuerdo con la reivindicación 1. Se pudo comprobar que con polímeros de este tipo se puede alcanzar la tasa de reducción del agua deseada de 5 a 15% con una aptitud para el tratamiento prolongada. Además, se ha demostrado que estos polímeros se pueden emplear para la reducción del agua de composiciones de fraguado hidráulico, y que ni retardan

demasiado ni aceleran demasiado el fraguado. Asimismo, con estos polímeros son posibles composiciones que no se colorean.

5 La invención abarca, además, un procedimiento para la prolongación en el tiempo de la fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas reducidas en agua. Otras ejecuciones ventajosas de la invención resultan de las reivindicaciones subordinadas.

Modos para la realización de la invención

La presente invención se refiere al uso de un polímero **P** para la prolongación en el tiempo de la fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas, reducidas en agua, exteriorizándose una prolongación en el tiempo de la fluidez debido a que **Z1** así como **Z2**:

- 10 i.) presentan unas dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla de agua, de 220 – 180 mm, respectivamente 450 – 550 mm, y
- 15 ii.) presentan una diferencia de las dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla de agua en comparación con las dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos de como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%.

En el caso de **Z1** se trata de una composición de fraguado hidráulico acuosa que comprende agua y aglutinante hidráulico, que presenta una composición idéntica a la de una composición de referencia de fraguado hidráulico acuosa **Z2**, con la diferencia de que **Z1** contiene adicionalmente polímero **P** y 5 – 15% menos de agua que **Z2**.

20 Por la expresión “prolongación de la fluidez” se entiende que la composición de fraguado hidráulico después de la incorporación por mezcla de una cantidad definida de agua y de una determinada cantidad de aditivo que comprende el polímero **P** permanece siendo elaborable a lo largo de un tiempo mayor que composiciones que no comprenden un polímero **P**.

25 La fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas la determina el experto en la materia a través de las dimensiones de la expansión y conoce ambas normas EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5. Para la determinación de las dimensiones de la expansión de composiciones de fraguado hidráulico que presentan aditivos, mayores que 8 mm, se utiliza en el presente documento la norma EN 12350-5.

30 Unas dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua, de 220 – 180 mm, respectivamente 450 – 550 mm son ventajosas en el sentido de que a valores por encima de 220 mm de una composición de fraguado hidráulico acuosa las dimensiones de la expansión inicial son demasiado elevadas y la composición se puede separar y, por consiguiente, ya puede no ser utilizable.

35 Una diferencia de las dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua en comparación con las dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos de como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%, presenta la ventaja de una fluidez ventajosa a lo largo de todo el espacio de tiempo de 90 minutos después de la incorporación por mezcla del agua.

40 La aptitud para el tratamiento, respectivamente las dimensiones de la expansión de **Z1**, se vuelven, por consiguiente, mediante el uso de polímero **P** tanto al comienzo, es decir inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua de amasado al aglutinante hidráulico, al igual que también después de 90 min después de la incorporación por mezcla del agua de amasado, similares a las de la composición de referencia **Z2**.

45 Si en el caso de la composición de referencia **Z2** se trata de una composición de fraguado hidráulico que inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua de amasado al aglutinante hidráulico presenta unas dimensiones de la expansión ventajosas y sus dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos se mantienen más o menos constantes o sólo disminuyen un poco, en función de la composición, como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%, entonces un uso de acuerdo con la invención del polímero **P** conduce a propiedades equiparables de **Z1**, con la ventaja de que **Z1** contiene con respecto a **Z2** 5 – 15% menos de agua. En el caso de **Z1** esto conduce con respecto a **Z2** a un aumento de la resistencia a la presión y de la estanqueidad en estado fraguado.

50

La aptitud para el tratamiento, respectivamente las dimensiones de la expansión de **Z1**, se vuelven, por consiguiente, mediante el uso de polímero **P** tanto al comienzo, es decir, inmediatamente después de la

incorporación por mezcla del agua de amasado al aglutinante hidráulico, al igual que también al cabo de 90 min, similares a las de la composición de referencia **Z2**.

Si en el caso de la composición de referencia **Z2** se trata de una composición de fraguado hidráulico que inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua de amasado al aglutinante hidráulico presenta unas dimensiones de la expansión ventajosas y sus dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos se mantienen más o menos constantes o sólo disminuyen un poco, en función de la composición, menos de 15 a 20%, entonces un uso de acuerdo con la invención del polímero **P** conduce a propiedades equiparables de **Z1**, con la ventaja de que **Z1** contiene con respecto a **Z2** 5 – 15% menos de agua. En el caso de **Z1**, esto conduce con respecto a **Z2** a un aumento de la resistencia a la presión y de la estanqueidad en estado fraguado. Además, con el uso del polímero **P** son posibles composiciones que no se colorean.

Esta es una gran ventaja con respecto al uso de licuadores habituales. En el caso de utilizar licuadores de alto rendimiento habituales deberían emplearse dosificaciones tan bajas, con el fin de no acceder a unas dimensiones de la expansión tan elevadas inmediatamente después de la incorporación por mezcla del agua de amasado, que la composición se separaría, dado que las dimensiones de la expansión serían demasiado bajas al cabo de 90 minutos. En el caso de utilizar los licuadores habituales de la primera generación, por ejemplo los lignosulfonatos, deberían emplearse dosificaciones considerablemente más elevadas con respecto al polímero **P**, lo cual representa una gran desventaja tanto desde el punto de vista ecológico como también económico.

Por la expresión “composición de fraguado hidráulico” pueden entenderse básicamente todas las sustancias de fraguado hidráulico conocidas por el experto en hormigón. En particular, en este caso se trata de aglutinantes hidráulicos tales como cementos tales como, por ejemplo, cementos Portland o cementos aluminosos de arcilla y respectivamente sus mezclas con cenizas volantes, sílice pirógena, escoria, escorias granuladas de alto horno y cargas de piedra caliza. Otras sustancias de fraguado hidráulico en el sentido de la presente invención son yeso, en forma de anhídrido o semihidrato, o cal viva. Como composición de fraguado hidráulico se prefiere el cemento. Además, son posibles materiales aditivos tales como arena, grava, piezas, harina de cuarzo, gredas, así como componentes habituales como aditivos tales como otros licuadores del hormigón, por ejemplo lignosulfonatos, condensados de naftalín-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados o policarboxilato-éteres, aceleradores, inhibidores de la corrosión, retardadores, reductores de la infiltración, antiespumantes o formadores de poros.

Preferiblemente, el aglutinante hidráulico se elige del grupo consistente en cemento; mezclas a base de cemento con cenizas volantes, sílice pirógena, escoria, escorias granuladas de alto horno y cargas de piedra caliza; yeso; y cal viva. Particularmente, se prefiere cemento.

El polímero **P** se compone de:

a) $m\%$ en moles de al menos una unidad de ácido **A** de la fórmula (I); y



b) $n\%$ en moles de al menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II):



En este caso, R^1 es H o CH_3 y R^2, R^3, R^6 representan H y R^4 representa COOM.

M significa H, metal alcalino, metal alcalinotérreo u otros átomos de metales divalentes o trivalentes, amonio, alquilamónio, o una mezcla de los mismos. M puede representar, en particular, H, Na, Ca/2, Mg/2, NH_4 o un amonio orgánico. Es claro para el experto en la materia que en el caso de iones polivalentes debe estar presente otro contraión que, entre otros, también puede ser un carboxilato del mismo u otra molécula del polímero **P**. Los compuestos de amonio son, en particular, tetraalquilamónio o bien HR_3N , en donde R representa un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo C_1 a C_6 preferiblemente etilo o butilo. Los iones amonio se obtienen, en particular, mediante la neutralización de los grupos carboxilo con aminas terciarias usuales en el comercio.

R^5 representa, independientemente uno de otro, un radical de la fórmula (III)



5 En este caso, R^7 representa, independientemente uno de otro, $-\text{COO}-$ o $-\text{CO-NH}-$. R^8 representa un grupo alquileo C_2 y/o C_3 ; y R^9 representa H, un radical alquilo o cicloalquilo $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquil $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos.

El índice y representa, independientemente uno de otro, el valor 3 - 250, preferiblemente representa 5 a 120.

En este caso, m , n , independientemente uno de otro, significan números, siendo la suma $m+n = 100$, y $m > 0$, $n > 0$; y en donde la relación m/n oscila entre 1,2 y 1,6.

10 Preferiblemente m representa un número de 30 - 66, preferiblemente representa 50 - 63, n representa un número de 20 - 50, preferiblemente representa 34 - 44.

La relación m/n significa la relación molar de todas las unidades de ácido carboxílico **A** a todas las unidades estructurales **B**, es decir, a todas las unidades que comprenden grupos poli(oxialquileo), en el polímero **P**. Resultados particularmente buenos se obtienen cuando esta relación oscila entre 1,2 y 1,6.

15 Ejemplos de unidades de ácido **A** adecuadas son unidades que se forman por polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico o derivados o análogos de los mismos. Particularmente adecuada como unidad de ácido **A** es una unidad que resulta por polimerización de una unidad de ácido (met)acrílico o una sal del mismo. Por "ácido (met)acrílico" se entiende en todo el presente documento tanto ácido acrílico como ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

20 Preferiblemente, la al menos una unidad de ácido **A** de la fórmula (I) está parcial o totalmente neutralizada. La unidad de ácido puede presentarse en forma de ácido libre o también como sal o sal parcial, comprendiendo el término "sal", aquí y en lo que sigue, junto a las sales clásicas tal como se obtienen mediante neutralización con una base, también compuestos químicos complejos entre iones de metales y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos.

25 En el caso del polímero **P**, R^5 representa, independientemente uno de otro, $-\text{COO}-(R^8O)_y-R^9$ o $-\text{CO-NH}-(R^8O)_y-R^9$ o una mezcla de $\text{COO}-(R^8O)_y-R^9$ y $-\text{CO-NH}-(R^8O)_y-R^9$ y $-(R^8O)_y-$ representa un grupo polioxialquileo C_2 y/o C_3 , en particular representa un grupo polioxi-etileno o un grupo polioxi-propileno o mezclas de unidades de oxietileno y oxipropileno en cualquier secuencia posible, por ejemplo de forma arbitraria, alternante o por bloques, e y representa 3 a 250, preferiblemente representa 10 a 120. En el caso de un polímero **P** preferido, al menos 30% en moles, de manera particularmente preferida de 50 - 100% en moles, todavía más preferido 80 - 100% en moles, lo más preferido 100% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II) se representa por una estructura en la que R^8 representa un grupo alquileo C_2 . Es decir, R^5 comprende preferiblemente al menos 30% en moles de unidades $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, preferiblemente 50 a 100% en moles de unidades $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, todavía más preferiblemente 80 a 100% en moles de unidades $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, referido a la cantidad molar total de todas las unidades (R^8O) . De manera particularmente preferida, R^5 comprende 100% en moles de unidades $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, referido a la cantidad molar total de todas las unidades (R^8O) . R^9 puede representar, en función del procedimiento de preparación del polímero **P**, H, un radical alquilo o cicloalquilo $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquil $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ arilo o aralquilo o un radical arilo sustituido o no sustituido, o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que eventualmente comprende heteroátomos. R^9 es preferiblemente un radical metilo y no representa un átomo de hidrógeno.

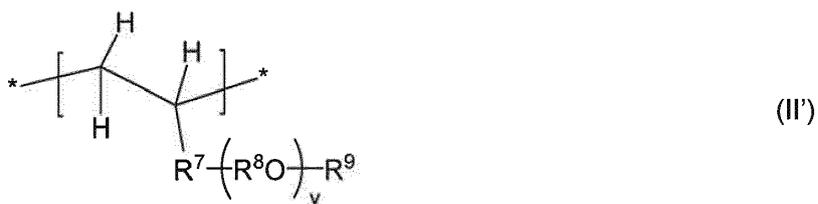
40 Preferiblemente, M representa H o un metal alcalino o alcalinotérreo. La unidad de ácido **A** de la fórmula (I) representa, por consiguiente, preferiblemente una unidad de ácido acrílico o metacrílico o sales de los mismos.

Un polímero **P** particularmente preferido comprende o se compone de

a) m % en moles de al menos una unidad de ácido **A** de la fórmula (I):



45 y b) n % en moles de al menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II):



en donde M representa un H, Na, Ca/2, Mg/2, NH₄ o un amonio orgánico, preferiblemente representa un H,

en donde R⁷ representa COO o CONH,

en donde R⁸ representa un grupo etileno,

5 en donde R⁹ representa un grupo alquilo C₁ a C₁₂, preferiblemente un grupo metilo,

en donde y representa 3 - 250 o preferiblemente 10 a 100,

y en donde la relación molar *m/n* oscila entre 1,2 y 1,6.

10 El polímero **P** puede presentar una combinación de diferentes unidades estructurales de las respectivas unidades estructurales de **A** y **B**. Por ejemplo, varias unidades estructurales **A** se pueden presentar mezcladas en el polímero **P**, así, por ejemplo, una mezcla de unidades de ácido metacrílico con unidades de ácido acrílico. O pueden presentarse varias unidades de éster y/o amida **B** diferentes mezcladas en el polímero **P**, así, por ejemplo, varias unidades de éster **B** con diferentes sustituyentes R⁸. Se prefiere, por ejemplo, el uso conjunto de poli(oxietileno) con poli(oxipropileno) o el uso conjunto de poli(oxialquilenos), en particular de poli(oxietileno) con diferente peso molecular.

15 En una forma de realización preferida, el polímero **P** comprende 30 a 66% en moles, preferiblemente 50 a 63% en moles de la unidad de ácido **A** de la fórmula (I), 20 a 50% en moles, preferiblemente 34 a 44% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (II), en cada caso referido a la cantidad molar total de las unidades estructurales de **A** y **B** en el polímero **P**.

20 La secuencia de las distintas unidades estructurales **A** y **B** en el polímero **P** puede ser alternativa, estadística, a modo de bloque o arbitraria.

El polímero **P** presenta preferiblemente un peso molecular M_w en el intervalo de 10.000 - 150.000 g/mol, preferiblemente 15.000 - 100.000 g/mol, de manera particularmente preferida 20.000 - 80.000 g/mol.

Por "peso molecular" o "peso molar" se entiende en el sentido de la invención el peso molecular ponderal M_w.

25 El polímero **P** puede prepararse, en principio, de diferentes formas. Así, esencialmente pasan a emplearse dos procedimientos. En un primer procedimiento y conforme a la invención, los polímeros se preparan en una denominada reacción análoga a polímeros a partir de un policarboxilato y los respectivos alcoholes y aminas. En un segundo procedimiento y no conforme a la invención, los polímeros se preparan a partir de los respectivos monómeros insaturados ácido carboxílico- y éster-, éter-amida- y/o imida-funcionales mediante polimerización en los radicales.

30 Conforme a la invención, los polímeros se preparan según la reacción análoga a polímeros conforme al primer procedimiento. La reacción análoga a polímeros presenta la gran ventaja de que a partir de polímeros adquiribles en el comercio a base de ácidos α-,β-insaturados, en particular a partir de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, especialmente a partir de ácidos poli(met)acrílicos, mediante variación de la cantidad, del tipo y de la relación de alcohol y amina, se pueden obtener de manera sencilla y muy segura polímeros en forma de peina muy diferentes con propiedades muy distintas. Reacciones análogas a polímeros de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos WO97/35814A1, WO95/09821A2, DE 100 15 135A1, EP 1138697A1, EP1348729 a1 así como WO2005/090416A1. Detalles para la reacción análoga a polímeros se dan a conocer, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7, línea 20, hasta la página 8, línea 50, así como en sus Ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 hasta la página 5, línea 38, así como en sus Ejemplos. El polímero **P** también puede obtenerse en un estado agregado sólido tal como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en la página 3 hasta la página 5, así como en sus Ejemplos.

Por lo tanto, se utiliza un polímero **P**, en donde el polímero **P** se puede obtener mediante la reacción (a) al menos un ácido policarboxílico o un análogo de un ácido policarboxílico; y (b) al menos un compuesto monohidroxi **E** y al menos un compuesto monoamina **F** que comprende al menos un grupo polioxialquileno.

45 Por ácido policarboxílico o análogo de un ácido policarboxílico se entiende un homopolímero o copolímero que se puede obtener mediante polimerización de al menos un monómero **a** y eventualmente al menos un monómero **b**. El

5 monómero **a** se elige del grupo que comprende ácidos monocarboxílicos insaturados, análogos de los mismos y mezclas de los mismos. Ácidos monocarboxílicos insaturados comprenden preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico. Por análogo de un ácido monocarboxílico o ácido policarboxílico se entiende en el sentido de la presente invención sales de ácidos, haluros de ácidos, anhídridos de ácidos y ésteres de ácidos, en particular ésteres de ácidos alquílicos.

El monómero **b** se elige preferiblemente del grupo de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden ácidos monocarboxílicos α - β -insaturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos α - β -insaturados, carboxilatos α - β -insaturados, en particular ácido metacrílico, ácido acrílico, así como sus sales, ésteres y mezclas de los mismos.

10 Se prefiere como copolímero un copolímero a base de ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus sales o sales parciales.

Se prefiere como homopolímero ácido polimetacrílico, sus sales o sales parciales.

15 El ácido policarboxílico o el análogo del ácido policarboxílico puede presentarse en este caso como ácido libre o como sal parcial, comprendiendo el término "sal" aquí y en lo que sigue, junto las sales clásicas tal como se obtienen mediante neutralización con una base, también compuestos químicos complejos entre iones de metales y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos. En el caso de la preparación del ácido policarboxílico o el análogo del ácido policarboxílico en todo caso los iniciadores, co-iniciadores y reguladores de la polimerización utilizados se han de elegir eventualmente de modo que en el polímero **P** no estén presentes preferiblemente funciones hidroxilo o amina capaces de reaccionar.

20 Por "compuesto monohidroxi" se entiende aquí y en lo que sigue una sustancia que sólo presenta un grupo hidroxilo libre.

Por "compuesto de monoamina" se entiende aquí y en lo que sigue una sustancia que sólo presenta un grupo amino libre.

25 El homopolímero o copolímero del ácido policarboxílico o el análogo del ácido policarboxílico se obtienen mediante una polimerización en los radicales según procedimientos habituales. Ésta puede tener lugar en disolventes, preferiblemente en agua o en sustancia. Esta polimerización en los radicales tiene lugar preferiblemente en presencia de al menos un regulador del peso molecular, en particular de un compuesto de azufre inorgánico u orgánico tal como, por ejemplo, mercaptanos, o de un compuesto de fósforo. El homopolímero o copolímero del ácido policarboxílico o del análogo del ácido policarboxílico presenta preferiblemente un peso molecular M_w de 500 a 20.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 10.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 3.500 a 6.500 g/mol.

30 El compuesto monohidroxi **E** está rematado preferiblemente por un lado por grupos extremos no reactivos bajo las condiciones de reacción habituales. En este caso, se trata de polímero con una estructura fundamental de polialquilenglicol. El compuesto monohidroxi **E** presenta la fórmula (IV):



35 en donde R^8 , independientemente uno de otro, significa un grupo alquileo C_2 y/o C_3 con una secuencia de las unidades (R^8O) en cualquier secuencia posible; en donde R^9 representa un radical alquilo o cicloalquilo $C_1 - C_{12}$, un radical alquil $C_7 - C_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido, o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos; y en donde y, independientemente uno de otro, representa 3 a 250, preferiblemente 10 a 120.

40 Se prefieren compuestos monohidroxi **E** de la fórmula (IV) con un grupo metilo, etilo, i-propilo o n-butilo, en particular con un grupo metilo como sustituyente R^9 . R^8 representa, independientemente uno de otro, un grupo alquileo C_2 y/o un grupo alquileo C_3 . Preferiblemente, en el caso de **E** se trata de productos de polimerización mixtos a base de óxido de etileno/óxido de propileno, más preferiblemente de polietilenglicol cerrado en los grupos extremos por un lado.

45 Asimismo son posibles mezclas de varios compuestos del grupo **E** diferentes. Así, por ejemplo, se pueden mezclar polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por un lado con diferentes pesos moleculares, o se pueden utilizar, por ejemplo, mezclas de polietilenglicoles cerrados en los grupos extremos por un lado con polímeros mixtos cerrados en los grupos extremos por un lado a base de óxido de etileno y óxido de propileno o polipropilenglicoles cerrados en los grupos extremos por un lado.

50 Por "cerrados en los grupos extremos no reactivos bajo condiciones de reacción habituales" se entiende en el sentido de la invención que, en lugar de grupos funcionales reactivos para la esterificación o amidación, están presentes grupos que no están capacitados ya para la reacción. Las condiciones de reacción habituales son

aquellas que conoce el experto en la materia para esterificaciones y amidaciones. En el caso de compuestos "cerrados por un lado" solamente un lado ya no está capacitado para la reacción.

5 El compuesto monohidroxi **E** es un polialquilenglicol cerrado en los grupos extremos por un lado con un peso molecular M_w de 800 a 10.000 g/mol, en particular de 800 a 8.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 6.000 g/mol. Es también adecuada una mezcla de polialquilenglicoles cerrados en los grupos extremos por un lado con diferente peso molecular, por ejemplo la mezcla de polialquilenglicoles con un peso molecular de 1.000 g/mol con polialquilenglicoles con un peso molecular de 5.000 g/mol.

Adicionalmente al compuesto monohidroxi **E**, en el primer procedimiento se emplea un compuesto de monoamina **F**. Con ello, tiene lugar la formación de grupos amida.

10 Los compuestos de monoamina **F** se pueden representar por la fórmula (V):



15 Los sustituyentes R^8 y R^9 o bien el índice y presentan, independientemente uno de otro, los mismos significados que los que se definieron ya para la fórmula (III). R^9 puede representar en la fórmula (V) en función del procedimiento de preparación del polímero **P**, H, un radical o alquilo o cicloalquilo $C_1 - C_{12}$, un radical alquil $C_7 - C_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido, o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos. Si el polímero **P** se prepara a través de la reacción análoga a polímeros y los grupos anhídrido eventualmente formados no se hacen reaccionar en una segunda etapa, por completo o en parte, con un compuesto de amina para dar una amida, R^9 de la fórmula (V), preferiblemente R^9 , es en particular un radical metilo y no representa un átomo de hidrógeno.

20 Ejemplos de compuesto monoamina **F** de este tipo son α -metoxi- ω -amino-polioxietileno, α -metoxi- ω -amino-polioxipropileno, copolímero de α -metoxi- ω -amino-oxietileno-oxipropileno.

25 Particularmente preferidos como compuestos monoamina **F** con copolímeros de α -metoxi- ω -amino-oxietileno-oxipropileno tales como, por ejemplo, Jeffamin® M-2070 o α -metoxi- ω -amino-polioxietileno. así como otras monoaminas que son comercializadas, por ejemplo, por la razón social Huntsman bajo el nombre Jeffamine® de la serie M, así como mezclas de las mismas. Los más preferidos son copolímeros de α -metoxi- ω -amino-oxietileno-oxipropileno. Compuestos monoamina **F** de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, a partir de una polimerización iniciada con alcohol de óxido de etileno y/o propileno, seguida de la transformación del grupo alcohol terminal en un grupo amino.

30 La reacción del ácido policarboxílico o del análogo del ácido policarboxílico con al menos un compuesto monohidroxi **E** y con al menos un compuesto monoamina **F** para dar un polímero **P** tiene lugar en el caso de la reacción análoga a polímero típicamente de modo que bajo agitación se añaden al ácido policarboxílico o al análogo del ácido policarboxílico el al menos un compuesto monohidroxi **E** y el al menos un compuesto monoamina **F** y se calienta hasta la temperatura de reacción. La mezcla se continúa agitando y eventualmente se hace reaccionar en vacío o mediante el paso por encima o a través de una corriente gaseosa por encima o bien a través de la masa de reacción. La temperatura para esta reacción oscila, por ejemplo, entre 140°C y 200°C. Sin embargo, la reacción también es posible a temperaturas entre 150°C y 175°C. La adición del compuesto monoamina **F** puede tener lugar al mismo tiempo con el compuesto monohidroxi **E** o bien en un momento posterior durante esta etapa de la reacción.

35 En una forma de realización preferida, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de la esterificación, en particular de un ácido. Preferiblemente, en el caso de un ácido de este tipo se trata de ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico o ácido fosforoso. Se prefiere ácido sulfúrico. La separación del agua a partir de la mezcla de reacción puede tener lugar bajo la presión atmosférica, pero también en vacío. También se puede conducir una corriente gaseosa por encima o a través de la mezcla de reacción. Como corriente gaseosa puede utilizarse aire u oxígeno.

40 La reacción puede vigilarse mediante la medición del índice de acidez, por ejemplo mediante titulación, e interrumpirse, en el caso de un índice de acidez deseado, de modo que se alcance el contenido en ácido deseado. La reacción se interrumpe mediante la eliminación del vacío y enfriamiento.

En una forma de realización preferida se esterifica un ácido poliacrílico con un polioxietileno, que está rematado en un lado con un grupo metilo, y se hace reaccionar con la monoamina.

50 En el caso de la denominada reacción análoga a polímero pueden formarse, junto a grupos éster y grupos amida, también grupos anhídrido que, en una segunda etapa, se pueden hacer reaccionar por completo o en parte con un compuesto amina para formar una amida. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO2005/090416A1.

En un segundo procedimiento de preparación y no de acuerdo con la invención, el polímero **P** se prepara a través de la polimerización en los radicales. La vía a través de la polimerización en los radicales es el método más habitual, no obstante se dificulta en el caso de compuestos especiales por la disponibilidad comercial de los correspondientes monómeros y requiere de un control del proceso complejo.

- 5 En el caso de que el polímero **P** se utilice en forma líquida, para la reacción se emplea preferiblemente un disolvente. Disolventes preferidos son, por ejemplo, alcoholes, en particular etanol o isopropanol y agua, siendo el agua el disolvente más preferido.

10 El polímero **P** puede presentarse también en estado agregado sólido. Por polímeros en estado agregado sólido se entienden en el sentido de la invención polímeros que se presentan a la temperatura ambiente en estado agregado sólido y, por ejemplo, son polvos, escamas, nódulos, granulados o placas y se pueden transportar y almacenar sin problemas en esta forma.

15 El polímero **P** puede ser en estado agregado sólido un componente de una denominada mezcla seca, por ejemplo de una composición de cemento que puede ser almacenada a lo largo de un tiempo prolongado y típicamente se empaqueta en sacos o se almacena en silos y pasa a emplearse. Una mezcla seca de este tipo también se puede emplear después de un tiempo de almacenamiento prolongado y presenta una buena capacidad de fluidez.

20 El polímero **P** puede también añadirse a una composición de fraguado hidráulico habitual con o poco antes o poco después de la incorporación por mezclado del agua. Como particularmente adecuado se ha manifestado en este caso la adición del polímero **P** en forma de una solución o dispersión acuosa, en particular como agua de amasado o como parte del agua de amasado. La preparación de la solución o dispersión acuosa tiene lugar mediante la adición de agua en el caso de la preparación del polímero **P** o mediante mezclado posterior del polímero **P** con agua. En función del tipo del polímero **P** resulta una dispersión o una solución. Se prefiere una solución.

Además, puede ser ventajoso que la composición **Z1** de fraguado hidráulico acuosa presente adicionalmente un disolvente elegido del grupo consistente en el lignosulfonato, condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, condensado de melamina-formaldehído sulfonatado, melaza y gluconato.

25 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la prolongación en el tiempo de la fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas reducidas en agua, añadiéndose a una composición de fraguado hidráulico acuosa **Z1** que comprende agua y aglutinante hidráulico que, aparte de un contenido de agua 5 - 15% menor presenta una composición idéntica que composiciones de referencia **Z2**, **Z1** de fraguado hidráulico acuosas, adicionalmente, polímero **P**. En este caso, **Z1** así como **Z2** presentan:

- 30 i.) unas dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezclado del agua, de 220 - 180 mm, respectivamente 450 - 550 mm, y
- 35 ii.) una diferencia de las dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezclado del agua en comparación con las dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos de como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%.

En el caso del polímero **P** se trata de un polímero **P** tal como se describió precedentemente. El polímero **P** puede utilizarse tanto en forma líquida como en forma sólida.

40 En el caso de la composición de fraguado hidráulico se trata de la precedentemente mencionada. Preferiblemente, el aglutinante hidráulico se elige del grupo consistente en cemento; mezclas a base de cemento con cenizas volantes, sílice pirógena, escoria, escorias granuladas de alto horno o cargas de piedra caliza; yeso; y cal viva. Particularmente, se prefiere cemento.

45 Además, puede ser ventajoso a las composiciones **Z1** de fraguado hidráulico acuosas adicionalmente un disolvente elegido del grupo consistente en lignosulfonato, condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, condensado de melamina-formaldehído sulfonatado, melaza y gluconato.

Ejemplos

La invención se explica ahora con mayor detalle con ayuda de Ejemplos.

1. Polímeros **P** utilizados

Abreviatura	Significado	Mw
PEG520	Poli(oxietileno) sin grupos OH terminales	520 g/mol
PEG1000	Poli(oxietileno) sin grupos OH terminales	1000 g/mol
PEG3000	Poli(oxietileno) sin grupos OH terminales	3000 g/mol
PEG5000	Poli(oxietileno) sin grupos OH terminales	5000 g/mol
EO/PO(70/30)2000	Copolímero de bloques a base de óxido de etileno y óxido de propileno en la relación 70:30 sin grupos OH terminales	2000 g/mol

Tabla 1 Abreviaturas utilizadas: Mw = peso molecular medio

5 Los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8** indicados en la Tabla 2, así como los Ejemplos comparativos **V-1** a **V-3** se prepararon mediante reacción análoga a polímero a partir de ácido poliacrílico con los correspondientes alcoholes y/o aminas según un modo conocido (**P-4** y **P-8** son polímeros no de acuerdo con la invención). Detalles para la reacción análoga a polímeros se dan a conocer, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7, línea 20 hasta la página 8, línea 50, así como en sus Ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 hasta la página 5, línea 38, así como en sus Ejemplos.

10 Así, por ejemplo, el polímero **P-4** se preparó mediante reacción análoga a polímero de la siguiente manera: en un matraz redondo con agitador mecánico (mecanismo agitador IKA®), termómetro, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 160 g de una solución acuosa al 50 por ciento (corresponde aproximadamente a 1 mol de unidades de ácido) de ácido poliacrílico (PAS, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 5000 g/mol). La mezcla se calentó hasta 50°C y se añadieron 210 g de polietilenglicol-monometiléter (MPEG, con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 520 g/mol) y 3 g de Jeffamine® M-2070. La mezcla de reacción se calentó a 175°C bajo una corriente de N_2 . El agua contenida en la mezcla, así como el agua de reacción, se separaron continuamente por destilación bajo una corriente de N_2 . Al alcanzar la temperatura, se añadieron a la mezcla de reacción 3 g de una solución de acetato de potasio al 66% y se aplicó un vacío de 80 mbar. Después de 2 15 1/2 horas se había alcanzado una conversión completa de la reacción. La masa fundida polimérica se dejó consolidar o bien se mezcló después del enfriamiento hasta < 100°C con 1160 g de agua con el fin de obtener una solución polimérica al 20%.

Los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8**, así como polímeros para los Ejemplos comparativos **V1** a **V-3** se prepararon de la misma manera que el polímero **P-4**.

25 En el caso del Ejemplo comparativo **V-4** se utilizó un licuador comercialmente adquirible, preparado sobre la base de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído (por ejemplo Flube OS 39, adquirible de Bozzetto AG). En el caso del Ejemplo comparativo **V-5** se utilizó un licuador comercialmente adquirible a base de lignosulfonato (por ejemplo Borresperse® Ca, adquirible de Borregaard LignoTech AG). En el caso del Ejemplo comparativo **V-6** se mezclaron lignosulfonatos comercialmente adquiribles e hidratos de carbono (por ejemplo Borresperse® Ca, adquirible de Borregaard LignoTech AG y melaza, adquirible de Zuckerfabrik Frauenfeld AG) en la relación 55:4 (contenido seco) y se utilizaron como licuador.

Nº	R ¹	R5		Mw	% en mol en el polímero final	m/n
P-1	-CH3	-COO-PEG1000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	99,5 0,5*	40000	$m = 60$ $n = 40$ $p = 0$	1,5
P-2	-H	-COO-PEG1000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	99,8 0,2*	35000	$m = 57$ $n = 43$ $p = 0$	1,3
P-4	-H	-COO-PEG520-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	99,7 0,3*	20000	$m = 60$ $n = 40$ $p = 0$	1,5

Nº	R ¹	R ⁵		Mw	% en mol en el polímero final	m/n
P-5	-H	-COO-PEG1000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	99,7 0,3*	30000	m = 60 n = 40 p = 0	1,5
P-6	-H	-COO-PEG520-CH3: -COO-PEG1000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	65,7 34 0,3	25000	m = 56 n = 44 p = 0	1,3
P-7	-H	-COO-PEG520-CH3: -COO-PEG1000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	45,1 54,6 0,3	30000	m = 58 n = 42 p = 0	1,4
P-8	-CH3	-COO-PEG1000-CH3:	100	40000	m = 60 n = 40 p = 0	1,5
V-1	-CH3	-COO-PEG1000-CH3: -COO-PEG3000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	53,9 45,3 0,8	50.000	m = 75,5 n = 24,5 p = 0	3,1
V-2	-H	-COO-PEG1000-CH3: -COO-PEG3000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	29,3 70,4 0,3	40.000	m = 76,3 n = 23,7 p = 0	3,2
V-3	-H	-COO-PEG1000-CH3: -COO-PEG3000-CH3: -CO-NH-EO/PO(70/30)2000-CH3	18,8 79,9 1,3	35.000	m = 84,1 n = 15,9 p = 0	5,3

Tabla 2: Los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8** o bien los polímeros comparativos **V-1**, **V-2** y **V-3** utilizados contienen las unidades estructurales **A** de la fórmula (I) y las unidades estructurales **B** de la fórmula (II) con R² = H, R³ = H, R⁴ = COOM, R⁶ = H, M = H⁺, Na⁺; * significa relación molar de las diferentes cadenas laterales R⁵; % en mol significa % en moles de las distintas unidades en el polímero final.

5 2. Ensayos de argamasa

La eficacia de los polímeros de acuerdo con la invención se sometió a ensayo en argamasa.

Composición de la mezcla de argamasa (MM): (grano máximo 8 mm)	Cantidad
Cemento (CEM I 42.5 suizo)	750 g
Carga de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

Las arenas, la carga y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en un mezclador Hobart. En el espacio de 30 segundos se añadió el agua de amasado en la que se había disuelto la cantidad indicada en la Tabla 3 referida al cemento de una solución acuosa al 20% de un aditivo con el polímero **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8** (**P-4** y **P-8** son polímeros no de acuerdo con la invención) o un polímero comparativo **V-1** a **V-3** o bien la cantidad total de un licuador comparativo **V-4** a **V-6** y se continuó mezclando todavía durante 2,5 minutos. La solución acuosa al 20%, que contiene 20% en peso del polímero de acuerdo con la invención, respectivamente del polímero comparativo, contiene, además, aproximadamente 1% en peso de antiespumante. El tiempo de mezcladura total en húmedo era de 3 minutos. El valor agua/cemento (valor w/z) ascendió a 0,48. En el caso de los ejemplos comparativos **VM-7** y **VM-8** no se utilizó licuador alguno.

La reducción de agua del 10% se ajustó al ajustar una muestra de argamasa comparativa sin aditivo reductor de agua (Ejemplo comparativo **VM-8**) a unas dimensiones de la expansión (0 min) de 195 – 200 mm mediante la adición de agua. La cantidad de agua requerida en la mezcla de argamasa utilizada para los ensayos se redujo entonces en un 10%.

- 5 Las dimensiones de la expansión de la argamasa se determinaron conforme a la norma EN 1015-3. La determinación de las dimensiones de la expansión inmediatamente después del tiempo de mezclado total en húmedo de 3 minutos proporcionó las dimensiones de la expansión, medidas después de 0 minuto.

Nº	Aditivo	w/z	Reducción de agua	% en peso en base a cemento	ABM (mm)				ΔABM en % tras 90 min
					0 min	30 min	60 min	90 min	
M-1	P-1	0,48	10%	0,6	203	192	190	184	9,3%
M-2	P-2	0,48	10%	0,6	195	180	188	185	5,2%
M-4	P-4	0,48	10%	0,6	216	210	200	184	14,8%
M-5	P-5	0,48	10%	0,6	202	205	206	196	3%
M-6	P-6	0,48	10%	0,6	182	180	185	178	2,2%
M-7	P-7	0,48	10%	0,6	192	190	190	175	8,8%
M-8	P-8	0,48	10%	0,6	208	192	192	184	11,5%
VM-1	V-1	0,48	10%	0,6	230	216	190	172	25,2%
VM-2	V-2	0,48	10%	0,6	230	185	160	148	35,6%
VM-3	V-3	0,48	10%	0,6	230	168	150	140	39%
VM-1'	V-1	0,48	10%	0,35	205	175	162	146	28,8%
VM-2'	V-2	0,48	10%	0,34	198	164	152	148	25,2%
VM-3'	V-3	0,48	10%	0,34	200	165	155	145	27,5%
VM-4	V-4	0,48	10%	1,4	204	168	150	145	28,9%
VM-5	V-5	0,48	10%	2	198	150	145	138	30,32%
VM-6	V-6	0,48	10%	1,8	202	152	145	140	30,7%
VM-7	-	0,48	10%	-	160	146	145	132	17,5%
VM-8	-	0,54	-	-	204	190	183	177	13,2%

- 10 Tabla 3: Dimensiones de la expansión (ABM) en mm conforme a la norma EN 1015-3 después de 0, 30, 60 y 90 minutos (min). El % en peso de los aditivos se indica como % en peso de una solución acuosa al 20% con los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8** y **V-1** a **V-3**, o bien como % en peso del peso total de los aditivos **V-4** a **V-6**, el % en peso referido en cada caso al cemento.

- 15 Los resultados en la Tabla 3 demuestran que los polímeros de acuerdo con la invención presentan propiedades licuadoras extraordinarias en comparación con los polímeros **V-1**, **V-2** y **V-3** habituales y los licuadores comparativos **V-4** a **V-6**. Esto lo muestran, ante todo, los valores de las dimensiones de la expansión al cabo de 30 a 90 minutos, en donde las dimensiones de la expansión con los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-4** a **P-8** (**P-4** y **P-8** son polímeros no de acuerdo con la invención) se mantiene relativamente constantes a lo largo de 90 minutos y disminuyen a lo sumo un 15% con respecto a las dimensiones de la expansión de partida al cabo de 0 minutos. Resultados particularmente buenos se alcanzaron con los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-5** a **P-7**. Esto significa, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el polímero presenta una relación baja m/n de 1,2 a 1,6.

- 20 Si los polímeros comparativos **V-1** a **V-3** se dosifican de la misma manera que los polímeros de acuerdo con la invención (Ejemplos N°s **VM-1** a **VM-3**), las dimensiones de la expansión de partida son demasiado elevadas y la mezcla de argamasa se puede separar y, por consiguiente, no se puede utilizar. Además, las dimensiones de la expansión disminuyen más del 25% hasta después de 90 minutos, en comparación con las dimensiones de la expansión de partida. Esta caída de las dimensiones de la expansión no se desea en la práctica.
- 25

5 Si los polímeros comparativos **V-1** a **V-3** se dosifican en menor medida que los polímeros de acuerdo con la invención (Ejemplos N°s **VM-1'** a **VM-3'**), de modo que las dimensiones de la expansión inicial al comienzo son iguales que en el caso de los polímeros de acuerdo con la invención, las dimensiones de la expansión disminuyen asimismo más del 25% hasta después de 90 minutos, en comparación con las dimensiones de la expansión de partida, lo cual no se desea en la práctica.

10 En el caso de los Ejemplos comparativos **VM-4** a **VM-6** basados en ligninsulfonatos o naftalinsulfonatos, las dimensiones de la expansión de partida se ajustaron a aproximadamente 200 mm con una dosificación correspondiente, con el fin de que pudieran compararse los valores con los Ejemplos de la invención. Con el fin de alcanzar estas dimensiones de la expansión de partida, los licuadores habituales deben dosificarse en una cantidad mucho mayor. Además, las dimensiones de la expansión disminuyen en más del 28% a lo largo de 90 minutos en comparación con las dimensiones de la expansión de partida.

En el caso del Ejemplo comparativo **VM-7** no se utilizó aditivo reductor de agua alguno ni polímero **P** alguno. Por consiguiente, las dimensiones de la expansión de partida se encuentran en el caso de un valor w/z igual que en los Ejemplos de la invención, mucha más bajas y la mezcla apenas puede elaborarse.

15 En el caso del Ejemplo comparativo **VM-8** no se utilizó tampoco un aditivo reductor del agua ni un polímero **P**, pero con la adición de más agua (valor w/z 0,54 y, por consiguiente 10% mayor que en el caso de los Ejemplos precedentes) se alcanzaron unas dimensiones de la expansión de partida de aproximadamente 200 mm. La aptitud para el tratamiento se encuentra con ello aproximadamente en el intervalo deseado, no obstante, las composiciones de argamasa y hormigón con un valor w/z mayor y, por consiguiente, una porción de agua mayor presentan
20 conforme a la experiencia valores de resistencia esencialmente más bajos y, por consiguiente, propiedades mecánicas peores.

Por lo tanto, se desea preparar mezclas de hormigón y argamasa que presenten aproximadamente la misma aptitud para el tratamiento que la que alcanzan en el caso de **VM-8**, pero que, no obstante, requieran menos agua, es decir, en las que la reducción del agua se encuentre en aproximadamente 5 a 15% y, por consiguiente, presenten valores
25 de resistencia mejores. Esto se alcanza con los polímeros **P-1**, **P-2** y **P-5** a **P-7** utilizados conforme a la invención.

3. Ensayos con hormigón

La eficacia de los polímeros de acuerdo con la invención se sometió a ensayo adicionalmente en hormigón.

Composición de la mezcla de hormigón (BM): (grano máximo 32 mm)	Cantidad
Cemento (CEM I 42.5 suizo)	750 g
Carga de piedra caliza	235 g
Arena 0-1 mm	1170 g
Arena 1-4 mm	1355 g
Arena 4-8 mm	515g
Grava 8-16 mm	608 g
Grava 16-32 mm	795 g

30 Las gravas, las arenas, la carga y el cemento se mezclaron en seco durante 30 segundos en un mezclador de caída. En el espacio de 30 segundos se añadieron el agua de amasado en la que estaba disuelta la cantidad indicada en la Tabla 4, referida al cemento de una solución acuosa al 20% de un aditivo con el polímero **P-1** de acuerdo con la invención o el polímero comparativo **V-1**, o bien la cantidad total de una formulación **F-P1** (corresponde a una solución acuosa al 28,25%) o de un licuador comparativo **V-5**, y se continuó mezclando todavía durante 1,5 minutos.
35 La solución acuosa al 20%, que contiene 20% en peso del polímero de acuerdo con la invención o bien del polímero comparativo, contiene, además, aproximadamente 1% en peso de antiespumante. El tiempo de mezcladura total en húmedo era de 2 minutos. El valor agua/cemento (valor w/z) ascendió a 0,6. La reducción del agua del 10% se ajustó, ajustando una mezcla de hormigón sin aditivo reductor del agua a unas dimensiones de la expansión (0 min) de 500-600 mm mediante la adición de agua. La cantidad de agua requerida se reduce entonces en un 10%.

40 La formulación **F-P1** contiene 13% en peso de polímero **P-1**, 13% en peso de un licuador preparado a base de lignosulfonato (Borresperce ® Ca, adquirible de Borregaard LignoTech AG), 2,25% en peso de melaza (adquirible de Zuckerfabrik Frauenfeld AG) en 71,75% en peso de agua, lo cual corresponde a una solución acuosa al 28,25%.

Dado que la composición de la mezcla de hormigón presenta grava con un grano máximo de 32 mm, se determinaron las dimensiones de la expansión del hormigón conforme a la norma EN 12350-5. La determinación de las dimensiones de la expansión inmediatamente después del tiempo de mezclado total en húmedo de 2 minutos proporcionó las dimensiones de la expansión medidas después de 0 minutos.

Nº	Aditivo	w/z	Reducción de agua	% en peso en base a cemento	ABM (mm)				ΔABM en % tras 90 min
					0 min	30 min	60 min	90 min	
B-1	P-1	0,6	10%	0,6	540	510	490	460	14,8%
B-2	F-P1	0,6	10%	0,6	520	460	430	430	17,3%
VB-1	V-1	0,6	10%	0,35	510	440	410	380	25,5%
VB-5	V-5	0,6	10%	1,4	520	410	390	360	30,7%
VB-8	-	0,67		-	530	460	440	420	20,7%

5 Tabla 4: Dimensiones de la expansión (ABM) en mm conforme a la norma EN 12350-5 tras 0, 30, 60 y 90 minutos (min)

Los resultados en la Tabla 4 demuestran que también en composiciones de hormigón con el polímero **P-1** se alcanza una aptitud para el tratamiento mayor que en el caso de composiciones con un licuador habitual y sin polímero **P**. Incluso con formulaciones que contienen el polímero **P-1 (F-P1)** se alcanza una aptitud para el tratamiento mayor.

En el caso del Ejemplo comparativo **VB-1** debe dosificarse menos polímero con el fin de alcanzar las masa de extensión de partida deseada. No obstante, la aptitud para el tratamiento disminuye entonces fuertemente a lo largo del tiempo y la mezcla de hormigón se puede elaborar malamente.

15 En el caso del Ejemplo comparativo **VB-5**, la dosificación es ciertamente mucho mayor con el fin de alcanzar las dimensiones de la expansión de partida deseadas. A pesar de ello, la aptitud para el tratamiento disminuye fuertemente a lo largo del tiempo y la composición de hormigón es asimismo todavía apenas elaborable.

20 En el caso del Ejemplo comparativo **VB-8** ha de emplearse una cantidad de agua un 10% mayor con el fin de alcanzar las dimensiones de la expansión de partida deseadas. Por una parte, la aptitud para el tratamiento disminuye más intensamente que con el polímero **P** de acuerdo con la invención, por otra parte, la resistencia de la composición de hormigón preparada disminuye fuertemente mediante la demanda incrementada de agua y, con ello, la composición de hormigón presenta propiedades mecánicas peores (Tabla 5).

Para la determinación de las propiedades mecánicas se determinaron las resistencias a la presión en cubos (120 x 120 x 120 mm) mediante una prensa hidráulica.

Nº	Aditivo	w/z	% en peso en base a cemento	Resistencia a la presión (N/mm ²)	
				1 d	28 d
B-2	F-P1	0,6	0,6	19,8	38,9
VB-8	-	0,67	-	15,1	31,7

Tabla 5: Resistencia a la presión en N/mm² después de 1 y 28 días (d) (temperatura del hormigón 30 °C).

25 En la Tabla 5 se puede ver que una mezcla de hormigón sin aditivo reductor del agua, pero con un valor w/z elevado, con el fin de obtener las dimensiones de la expansión de partida deseadas, presenta valores de resistencia claramente peores después de uno y después de 28 días, en comparación con una mezcla de hormigón que contiene la formulación **F-P1** que comprende el polímero **P-1**.

30 Naturalmente, la invención no se limita a los ejemplos de realización mostrados y descritos. Se entiende que las características precedentemente mencionadas de la invención se pueden utilizar no sólo en la combinación en cada caso indicada, sino también en otras modificaciones, combinaciones y variaciones o individualmente, sin abandonar el marco de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un polímero **P** para la prolongación en el tiempo de la fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas, reducidas en agua, exteriorizándose una prolongación en el tiempo de la fluidez debido a que **Z1** así como **Z2**:

- 5 i.) presentan unas dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla de agua, de 220 - 180 mm, respectivamente 450 - 550 mm, y
- 10 ii.) presentan una diferencia de las dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcla de agua en comparación con las dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos de como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%;

en donde en el caso de **Z1** se trata de una composición de fraguado hidráulico acuosa que comprende agua y aglutinante hidráulico, que presenta una composición idéntica a la de una composición de referencia de fraguado hidráulico acuosa **Z2**, con la diferencia de que **Z1** contiene adicionalmente polímero **P** y 5 - 15% menos de agua que **Z2**, y en donde el polímero **P** se compone de:

a) *m*% en moles de al menos una unidad de ácido **A** de la fórmula (I); y



b) *n*% en moles de al menos una unidad estructural **B** de la fórmula (II):



- 20 en donde en el polímero **P**, R^1 es H o CH_3 y R^2 , R^3 , R^6 representan H y R^4 representa COOM;
- en donde M representa H, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquil-amonio, o una mezcla de los mismos;
- en donde R^5 representa, independientemente uno de otro, un radical de la fórmula (III)



en donde R^7 representa, en cada caso independientemente uno de otro, -COO- o CONH-;

- 25 en donde R^8 representa, en cada caso independientemente uno de otro, un grupo alqueno C_2 y/o C_3 ;
- en donde R^9 representa, en cada caso independientemente uno de otro, H, un radical alquilo o cicloalquilo $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$, un radical alquil $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radical arilo sustituido o no sustituido o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos;

en donde el índice *y* representa, independientemente uno de otro, el valor 3 - 250;

- 30 en donde *m*, *n*, independientemente uno de otro, significan números, siendo la suma $m+n = 100$, y $m > 0$, $n > 0$; y en donde la relación *m/n* oscila entre 1,2 y 1,6;

y en donde el polímero **P** se puede obtener o se prepara mediante reacción análoga a polímero de la esterificación y amidación de un ácido policarboxílico o de un análogo de un ácido policarboxílico; mediante la reducción de

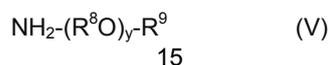
a) al menos un ácido policarboxílico o un análogo de un ácido policarboxílico; y

- 35 b) al menos un compuesto monohidroxi **E** de la fórmula (IV) y al menos un compuesto monoamina **F** de la fórmula (V);

en donde



en donde



40

- en donde R^8 representa, en cada caso independientemente uno de otro, un grupo alquileo C_2 y/o C_3 con una secuencia de las unidades (R^8O) en cualquier secuencia posible;
 en donde R^9 representa un radical alquilo o cicloalquilo $C_1 - C_{12}$, un radical alquil $C_7 - C_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radial arilo sustituido o no sustituido o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos;
- 5 en donde R^9 representa H, un radical alquilo o cicloalquilo $C_1 - C_{12}$, un radical alquil $C_7 - C_{20}$ -arilo o aralquilo, o un radial arilo sustituido o no sustituido o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C que comprende eventualmente heteroátomos; y
- 10 en donde el índice γ representa, en cada caso independientemente uno de otro, el valor 3 – 250;
- y en donde el compuesto monohidroxi **E** es un polialquilenglicol cerrado en los grupos extremos por un lado con un peso molecular M_w de 800 - 10.000 g/mol.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el análogo del ácido policarboxílico del polímero **P** se elige del grupo sales de ácidos, haluros de ácidos y anhídridos de ácidos.
3. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que R^5 comprende al menos 30% en moles de unidades (C_2H_4O), preferiblemente 50 a 100% en moles de unidades (C_2H_4O), todavía más preferiblemente 80 a 100% en moles de unidades (C_2H_4O), referido a la cantidad molar total de todas las unidades (R^5O).
- 15 4. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero **P** comprende 30 a 66% en moles, preferiblemente 50 a 63% en moles de la unidad de ácido **A**, 20 a 50% en moles, preferiblemente 34 a 44% en moles de la unidad estructural **B** de la fórmula (I), en cada caso referido a la cantidad molar total de las unidades estructurales de **A** y **B** en el polímero **P**.
- 20 5. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el aglutinante hidráulico se elige del grupo consistente en cemento; mezclas a base de cemento con cenizas volantes, sílice pirógena, escoria, escorias granuladas de alto horno o cargas de piedra caliza; yeso; y cal viva.
- 25 6. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que **Z1** presenta adicionalmente al menos un disolvente elegido del grupo consistente en lignosulfonato, condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, condensado de melamina-formaldehído sulfonatado, melaza y gluconato.
7. Procedimiento para la prolongación en el tiempo de la fluidez de composiciones de fraguado hidráulico acuosas reducidas en agua, añadiéndose a una composición de fraguado hidráulica acuosa **Z1** que comprende agua y aglutinante hidráulico que, aparte de un contenido de agua 5 - 15% menor presenta una composición idéntica que
- 30 composiciones de referencia **Z2**, **Z1** de fraguado hidráulico acuosas, adicionalmente, polímero **P**, en donde **Z1** así como **Z2**:
- i.) presentan unas dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcladura de agua, de 220 - 180 mm, respectivamente 450 - 550 mm, y
- 35 ii.) presentan una diferencia de las dimensiones de la expansión según la norma EN 1015-3, respectivamente EN 12350-5, inmediatamente después de la incorporación por mezcladura del agua en comparación con las dimensiones de la expansión al cabo de 90 minutos de como máximo 15%, respectivamente como máximo 20%;
- y en el caso del polímero **P** se trata de un polímero **P** tal como se describe en el uso de las reivindicaciones 1-6.