

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 812**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2015 PCT/EP2015/050917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2015 E 15702976 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 3097062**

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

30 Prioridad:

**22.01.2014 EP 14152156**

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

**17.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GÄDT, TORBEN;  
GRASSL, HARALD;  
NICOLEAU, LUC;  
DENGLER, JOACHIM y  
WINKLBAUER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 663 812 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico

La invención se refiere a un aditivo para composiciones de fraguado hidráulico que es particularmente adecuado como retenedor de asentamiento.

5 Las composiciones de fraguado hidráulico que comprenden lechadas acuosas de aglutinante hidráulico y/o mineral con sustancias orgánicas y/o inorgánicas pulverulentas, tales como arcillas, silicatos finamente molidos, tizas, negros de carbón o minerales finamente molidos, encuentran una amplia aplicación en la forma, por ejemplo, de hormigones, morteros o yesos.

10 Se sabe que las composiciones de fraguado hidráulico se mezclan, con el propósito de mejorar sus propiedades de procesamiento, es decir, capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad bombeo o fluidez, con aditivos que comprenden dispersantes poliméricos. Los aditivos de este tipo pueden evitar la formación de aglomerados de sólidos, dispersar las partículas existentes y las recién formadas mediante hidratación, y de esta manera mejorar las propiedades de procesamiento. Los aditivos que comprenden dispersantes poliméricos particularmente también se utilizan específicamente en la preparación de composiciones de  
15 fraguado hidráulico que comprenden aglutinantes hidráulicos y/o minerales tales como cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, calcio cemento de aluminato, cal, yeso, hemihidrato, anhídrita o mezclas de dos o más de estos componentes.

20 Con el fin de llevar estas composiciones de fraguado hidráulico, en base a los aglutinantes indicados, a una forma procesable lista para uso, en general es necesario utilizar sustancialmente más agua de mezclado que la necesaria para el proceso de endurecimiento posterior. En la estructura de hormigón, las cavidades que se forman por el exceso de agua, que posteriormente se evapora, reducen la fuerza y resistencia mecánica.

25 Para reducir la fracción de agua en exceso para una consistencia de procesamiento dada, y/o mejorar las propiedades de procesamiento para una relación de agua/aglutinante dada, se utilizan aditivos que se identifican generalmente como reductores de agua o plastificantes. Particularmente los reductores de agua o plastificantes utilizados en la práctica son más polímeros que se obtienen mediante polimerización radicalaria y se basan en monómeros que contienen carboxilo y en monómeros olefínicos que contienen polietilenglicol, estos polímeros también se conocen como éteres de policarboxilato (abreviados como "PCE"). Estos polímeros tienen una cadena principal que contiene carboxilo con cadenas laterales que contienen polietilenglicol, y también se identifican como polímeros de peine. Una clase adicional de plastificantes importantes se basa en policondensados que contienen  
30 ácido sulfónico. Los ejemplos pueden incluir condensados de beta-naftalenosulfonato- formaldehído (BNS), condensados de melamina- formaldehído sulfonados o condensados de acetona- formaldehído. También son adecuados como plastificantes los lignosulfonatos, que se obtienen como subproducto de la fabricación de papel.

35 Aparte de los reductores de agua y plastificantes, que producen la misma plastificación del hormigón recién preparado, cuando se agregan en cantidades relativamente bajas, están los agentes de consistencia o aditivos que mantienen el asentamiento también denominados como retenedores de asentamiento, que producen plastificación inicial, solo cuando se agrega a niveles relativamente altos, pero provoca un flujo de asentamiento constante difundido a lo largo del tiempo. En contraste con la adición de reductores de agua, la adición de retenedores de asentamiento permite que las buenas propiedades de procesamiento se extiendan hasta, por ejemplo, 90 minutos después de la mezcla del hormigón, mientras que con los reductores de agua las propiedades de procesamiento se deterioran significativamente luego de solo 10 a 30 minutos.

40 En la técnica, en términos generales, los reductores de agua y los retenedores de asentamiento se utilizan en proporciones variables en las formulaciones. Sin embargo, por medio de medidas de formulación, las posibilidades de mejorar la retención de asentamiento son muy limitadas, siendo especialmente difícil mejorar la retención de asentamiento sin afectar al mismo tiempo otras propiedades del hormigón. Por ejemplo, una formulación con retenedores de asentamiento da como resultado una mejor retención de asentamiento, como se divulga, por ejemplo, en el documento WO 2009/004348 en relación con fosfonatos y en el documento JP 57067057A en relación con azúcares. Sin embargo, la retención del asentamiento se agota solo a expensas de resistencias  
45 iniciales más pobres.

50 Una desventaja considerable de los dispersantes sulfonados es su mantenimiento extremadamente débil de la procesabilidad del hormigón a lo largo del tiempo. En particular, no es posible remediar esta desventaja mediante medidas sintéticas, como es el caso de los polímeros de peine. Un enfoque más reciente es formular BNS con dispersantes que contienen éster acrílico. De acuerdo con lo anterior,

55 El documento US 2013/0231415 describe la formulación de BNS con dispersantes libres de PEG que contienen acrilato de hidroxietilo. Sin embargo, una desventaja de este enfoque, es que los polímeros post-plastificantes correspondientes son significativamente más costosos que los BNS u otros dispersantes sulfonados. Más aún, los polímeros tienen propiedades retardantes y, por lo tanto, son perjudiciales para el desarrollo de la resistencia inicial en el hormigón.

El documento US 7,879,146 B2 divulga la preparación de hidróxidos de doble capa con base en cationes metálicos divalentes (por ejemplo  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y/o  $\text{Ca}^{2+}$ ) y cationes metálicos trivalentes (por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y/o  $\text{Cr}^{3+}$ ). Los hidróxidos de doble capa son capaces de intercalar aniones como nitratos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos y cloruros. Los productos inorgánicos se tratan a temperatura elevada ( $65^\circ\text{C}$ ) durante un número de horas y luego se secan bajo presión reducida a  $100^\circ\text{C}$ . En una operación de intercambio iónico posterior, las moléculas orgánicas se intercalan en los hidróxidos de doble capa preparados de esta manera, ejemplos de dichas moléculas son naftalenosulfonatos, derivados de ácido nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido cítrico, ácidos poliacrílicos, alcohol polivinílico y un superplastificante con base en una sal de sodio del ácido polinaftalensulfónico (PNS). Las sales de sodio del ácido polinaftalensulfónico (PNS) modificadas inorgánicamente por hidróxidos de doble capa producen solo una retención de asentamiento levemente mejorada en una prueba de mortero. Para muchas aplicaciones, esta mejora no es suficiente.

El documento EP 2 412 689 describe un enfoque totalmente análogo para la combinación hidróxido de doble capa y un copolímero de poliuretano. Las desventajas son los largos tiempos de síntesis de  $>6$  h y las altas temperaturas requeridas de  $80$  a  $100^\circ\text{C}$  para la preparación hidrotérmica de hidróxidos de doble capa. Adicionalmente, con este procedimiento también, las propiedades del híbrido se establecen necesariamente en un complicado procedimiento de síntesis en una planta de producción química.

El American Concrete Institute, SP (1997), 225-248 describe el coprecipitado de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , condensado de beta-naftalenosulfonato -formaldehído de sodio y aluminato de sodio. Bajo las condiciones descritas, se forman estructuras de LDH intercaladas con BNS, como se muestra por las investigaciones de XRD y SEM.

Guisuanyan Xuebao (2009), 37 (7), 1103-1109 y CN 101337785 describen la síntesis de hidróxidos de doble capa de Mg-Al intercalados con BNS, que se obtienen de manera similar a US7879146. El efecto descrito del mantenimiento de la procesabilidad es muy pequeño, y para muchas aplicaciones es inadecuado.

Zairyo (1987), 36(405), 617-23 describe la reacción de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y Al tris(isopropóxido) en presencia de BNS. Las fases de hidrato resultante que contienen BNS no muestran ningún efecto sobre la contracción que acompaña al secado. El documento DE 26 09 703 describe aluminatos de organocalcio con base en una sal de calcio de un ácido aril- o alcarilsulfónico, que opcionalmente puede haber sido condensado con formaldehído, y el uso del mismo como plastificantes para aglutinantes hidráulicos.

El documento WO 2006/133933 A2 divulga un copolímero que comprende dos componentes monoméricos (A) y (B), componente (A) que representa un ácido monocarboxílico olefinicamente insaturado o un éster o una sal del mismo, o un comonomero de ácido sulfúrico olefinicamente insaturado o una sal del mismo y el componente (B) es un comonomero de éter de fórmula (I). El copolímero contiene los componentes (A) y (B) en las proporciones de 30 a 99 % de y 70 a 1 % mol, el componente de comonomero (A) es del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico y sales adecuadas y ésteres de alquilo o hidroxialquilo de los mismos. El documento se refiere adicionalmente a una composición que contiene el copolímero reivindicado además de un aglutinante hidráulico tal como, por ejemplo, cemento, yeso, cal y anhidrita. Dichos copolímeros son de aplicación como mejoradores de flujo o dispersantes para composiciones no fraguadas que contienen un aglutinante hidráulico.

Los diversos requisitos impuestos sobre el perfil de rendimiento de los hormigones están sujetos a regulaciones y estandarizaciones específicas a nivel nacional, y dependen en gran medida de las condiciones prevalecientes en el sitio de construcción particular, tales como, por ejemplo, las condiciones de intemperie. La retención de asentamiento en particular depende en gran medida de las condiciones que prevalecen en el sitio de construcción respectivo.

Dado que las condiciones de intemperie que prevalecen de un sitio de construcción a otro pueden ser muy diferentes, subsiste la necesidad dentro de la industria de la construcción de eliminar las deficiencias descritas anteriormente de la técnica anterior. Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar retenedores de asentamiento eficientes. Estos retenedores de asentamiento deben ser capaces de asegurar una retención de asentamiento suficiente bajo las condiciones que prevalecen en el sitio de construcción, sin afectar adversamente otras propiedades del hormigón, tal como, por ejemplo, la resistencia inicial.

Este objeto se logra de acuerdo con una primera realización en un

1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, que comprenden una preparación coloidalmente dispersa de por lo menos una sal de por lo menos un catión metálico mono- o polivalente, de por lo menos un compuesto que es capaz de liberar un anión que forma una sal de baja solubilidad con el catión metálico, y de por lo menos un dispersante que comprende un dispersante sulfonado polimérico que tiene grupos aniónicos y/o anionogénicos,

en los que el catión metálico se selecciona de

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  y mezclas de los mismos,

y el catión metálico está presente en una cantidad que corresponde a la siguiente fórmula (a):

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \cdot n_{S,j}} < 30 \quad (a)$$

en la que

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

5  $n_{K,i}$  es el número de moles del catión metálico en peso,

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

$n_{S,j}$  es el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante sulfonado polimérico en peso,

10 los índices  $i$  y  $j$  son independientes el uno del otro y son un entero mayor de 0, en el que  $i$  es el número de diferentes clases de catión metálico polivalentes y  $j$  es el número de diferentes clases de grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante polimérico, en los que  $z$  se define de tal manera que el número de carga para los cationes siempre se basa en la carga formal completa, es decir  $z_{Fe}(FeCl_3)=3$ ,  $z_{Fe}(FeCl_2)=2$ .  $z$  significa la cantidad de la carga formal de los aniones en desprotonación máxima, es decir  $z_{PO_4}(H_3PO_4)=z_{PO_4}(Na_3PO_4)=3$ , o  $z_{CO_3}(Na_2CO_3)=2$ .  
 15 En el caso de aluminato,  $z_{AlO_2}(NaAlO_2)=z_{AlO_2}(NaAl(OH)_4)=1$ ; en el caso de silicato,  $z_{SiO_3}(Na_2SiO_3)=2$  para todas las especies de silicato.

2. Aditivo de acuerdo con la realización 1, en el que el catión metálico se selecciona de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Li^+$  y mezclas de los mismos.

3. Aditivo de acuerdo con la realización 1, en el que el catión metálico se selecciona de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  
 20 mezclas de los mismos.

4. Aditivo de acuerdo con la realización 1, en el que el catión metálico se selecciona de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y mezclas de los mismos.

5. Aditivo de acuerdo con la realización 1, en el que el catión metálico es  $Ca^{2+}$ .

6. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la relación de acuerdo con la  
 25 fórmula (a) está en el intervalo desde 0,5 a 30, preferiblemente 1 a 10.

7. Aditivo de acuerdo con la realización 6, en el que la relación de acuerdo con la fórmula (a) está en el intervalo desde 1 a 8 o 1,1 a 8, preferiblemente 1 a 6 o 1,1 a 6 o 1,2 a 6.

8. Aditivo de acuerdo con la realización 6 o 7, en el que la relación de acuerdo con la fórmula (a) está en el intervalo desde 1,01 a 5 o 1,1 a 5 o 1,2 a 5 o 1,25 a 5.

30 9. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el anión está presente en una cantidad que corresponde a la siguiente fórmula (b):

$$0,01 \leq \frac{\sum_l z_{A,l} \cdot n_{A,l}}{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}} < 3 \quad (b)$$

en la que

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

35  $n_{K,i}$  es el número de moles del catión metálico polivalente en peso,

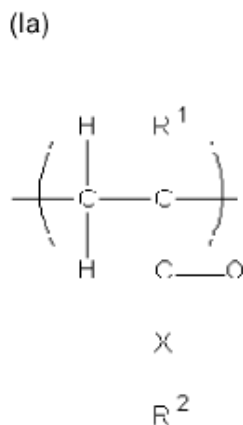
$z_{A,l}$  es el número de carga del anión en peso,

$n_{A,l}$  es el número de moles del anión en peso,

40 los índices  $i$ , y  $l$  son independientes el uno del otro y son un entero mayor de 0,  $i$  es el número de diferentes clases de catión metálicos y  $l$  es el número de diferentes clases de aniones que son capaces de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico.

10. Aditivo de acuerdo con la realización 9, en el que la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo desde 0,01 a 2, preferiblemente 0,1 a 1,5.

11. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el anión se selecciona de aluminato, ferrato, carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, sulfato y mezclas de los mismos.
12. Aditivo de acuerdo con la realización 11, en el que el anión se selecciona de aluminato, ferrato, carbonato, silicato, fosfato y mezclas de los mismos.
- 5 13. Aditivo de acuerdo con la realización 12, en el que el anión es aluminato.
14. Aditivo de acuerdo con la realización 13, en el que la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo desde 0,01 a 2, más particularmente 0,1 a 1.
15. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el dispersante polimérico sulfonado se selecciona de condensados de cetona- formaldehído sulfonados, condensados de melaminasulfonato- formaldehído sulfonados, condensados de naftalenosulfonato- formaldehído, más particularmente condensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato- formaldehído y lignosulfonatos.
- 10 16. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el dispersante polimérico sulfonado es un condensado de cetona- formaldehído sulfonado, más particularmente un condensado de acetona- formaldehído sulfonado, un condensado de ciclohexanona- formaldehído sulfonado o un lignosulfonato.
- 15 17. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende adicionalmente por lo menos un agente de neutralización.
18. Aditivo de acuerdo con la realización 17, en el que el agente de neutralización es una monoamina alifática orgánica, poliamina alifática, hidróxido de metal alcalino, en particular hidróxido de sodio o potasio, o amoníaco.
19. Aditivo de acuerdo con la realización 18, en el que el agente de neutralización se selecciona de amoníaco, mono-hidroxi- alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, di-hidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tri-hidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, di-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tri-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (tetra-hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polietileniminas, polipropileniminas y mezclas de los mismos.
- 20 20. Aditivo de acuerdo con la realización 19, en el que el agente de neutralización se selecciona de amoníaco, mono-hidroxi- alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, di-hidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tri-hidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y polietileniminas.
- 25 21. Aditivo de acuerdo con la realización 20, en el que el agente de neutralización se selecciona de amoníaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y polietileniminas.
22. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, que tiene un pH de 2 a 13, preferiblemente 6 a 12 y más particularmente 9 a 11,5.
- 30 23. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el aditivo adicionalmente comprende por lo menos un dispersante polimérico (polímero de peine) que comprende grupos aniónicos y/o aniogénicos y cadenas laterales de poliéter.
24. Aditivo de acuerdo con la realización 23, en el que el polímero de peine comprende como grupo aniónico o aniogénico por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):



35

en las que

R<sup>1</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, CH<sub>2</sub>COOH o CH<sub>2</sub>CO-X-R<sup>2</sup>, preferiblemente H o CH<sub>3</sub>;



en la que

R<sup>6</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente H;

Q es NR<sup>7</sup> u O, preferiblemente O;

R<sup>7</sup> es H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, o (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

5 n es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2 o 3; y

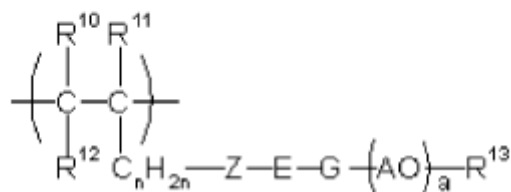
cada M independientemente del otro es H o un equivalente catiónico.

25. Aditivo de acuerdo con la realización 24, en el que el polímero de peine comprende como grupo aniónico o aniógeno por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ia) en la que R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y/o por lo menos una  
 10 unidad estructural de la fórmula (Ib) en la que R<sup>3</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y/o por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ic) en la que R<sup>5</sup> es H o CH<sub>3</sub> y Z es O; y/o por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Id) en la que R<sup>6</sup> es H y Q es O.

26. Aditivo de acuerdo con la realización 24, en el que el polímero de peine comprende como grupo aniónico o aniógeno por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ia) en la que R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub> y XR<sup>2</sup> es OM o X es O(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) con n = 1, 2, 3 o 4, más particularmente 2, y R<sup>2</sup> es O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>.

15 27. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 23 a 26, en el que el polímero de peine comprende como cadena principal de poliéter por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):

(IIa)



en la que

20 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> independientemente uno del otro son H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado; Z es O o S;

E es un grupo alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexileno, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno;

G es O, NH o CO-NH; o

E y G juntos son un enlace químico;

25 A es C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> con x = 2, 3, 4 o 5, o es CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), preferiblemente 2 o 3;

n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 0, 1 o 2;

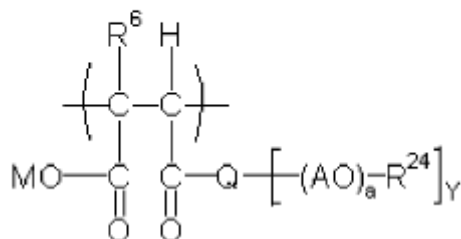
a es un entero desde 2 a 350, preferiblemente 5 a 150;

R<sup>13</sup> es H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, CO-NH<sub>2</sub> y/o COCH<sub>3</sub>;





(IIId)



en la que

$\text{R}^6$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado;

Q es  $\text{NR}^{10}$ , N o O;

5 Y es 1 si  $W = \text{O}$  o  $\text{NR}^{10}$  y es 2 si  $W = \text{N}$ ;

$\text{R}^{10}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado; y

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

$\text{R}^{24}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado;

M es H o un equivalente catiónico; y

10 a es un entero desde 2 a 350, preferiblemente 5 a 150.

28. Aditivo de acuerdo con la realización 27, en el que el polímero de peine comprende como cadena principal de poliéter:

15 (a) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIa) en la que  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{12}$  son H,  $\text{R}^{11}$  es H o  $\text{CH}_3$ , E y G juntos son un enlace químico, A es  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  con  $x = 2$  y/o 3, a es 3 a 150, y  $\text{R}^{13}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado; y/o

(b) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIb) en la que  $\text{R}^{16}$  y  $\text{R}^{18}$  son H,  $\text{R}^{17}$  es H o  $\text{CH}_3$ , E es un grupo alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ramificado o no ramificado, A es  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  con  $x = 2$  y/o 3, L es  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  con  $x = 2$  y/o 3, a es un entero desde 2 a 150, d es un entero desde 1 a 150,  $\text{R}^{19}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado, y  $\text{R}^{20}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado; y/o

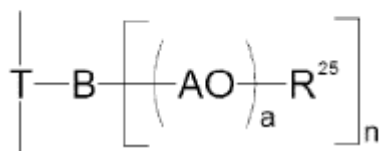
20 (c) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIc) en la que  $\text{R}^{21}$  y  $\text{R}^{23}$  son H,  $\text{R}^{22}$  es H o  $\text{CH}_3$ , A es  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  con  $x = 2$  y/o 3, a es un entero desde 2 a 150, y  $\text{R}^{24}$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado; y/o

(d) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIId) en la que  $\text{R}^6$  es H, Q es O,  $\text{R}^7$  es  $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-O-(AO)}_a\text{-R}^9$ , n es 2 y/o 3, A es  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  con  $x = 2$  y/o 3, a es un entero desde 1 a 150 y  $\text{R}^9$  es H o un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ramificado o no ramificado.

25 29. Aditivo de acuerdo con una de las realizaciones 27 o 28, en el que el polímero de peine comprende por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIa) y/o (IIc).

30. Aditivo de acuerdo con la realización 23, en el que el polímero de peine es un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



30 en las que

T es un radical fenilo sustituido o no sustituido, radical naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;

n es 1 o 2;

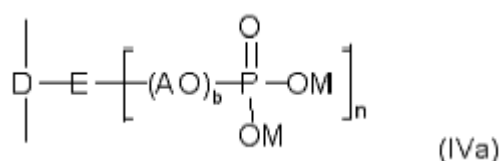
- 5 B es N, NH o O, con la condición de que n es 2 si B es N y con la condición de que n es 1 si B es NH u O;

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

a es un entero desde 1 a 300, preferiblemente 5 a 150;

- 10  $R^{25}$  es H, un radical alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo  $C_5$  a  $C_8$ , radical arilo, o radical heteroarilo que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;

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



en la que

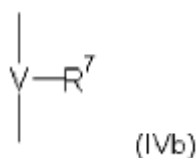
- 15 D es un radical fenilo sustituido o no sustituido, radical naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;

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

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

b es un entero desde 1 a 300, preferiblemente 1 a 50;

- 20 M independientemente en cada ocurrencia es H, un equivalente catiónico; y



en la que

- 25 V es un radical fenilo sustituido o no sustituido o radical naftilo sustituido o no sustituido y es opcionalmente sustituido por 1 o dos radicales seleccionados independientemente uno del otro de  $R^8$ , OH,  $OR^8$ ,  $(CO)R^8$ , COOM,  $COOR^8$ ,  $SO_3R^8$  y  $NO_2$ , preferiblemente OH, O-alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$ ;

$R^7$  es COOM,  $OCH_2COOM$ ,  $SO_3M$  o  $OPO_3M_2$ ;

M es H o un equivalente catiónico;

- 30 en el que los radicales fenilo, naftilo o heteroaromático indicados se sustituyen opcionalmente por 1 o dos radicales seleccionados de  $R^8$ , OH,  $OR^8$ ,  $(CO)R^8$ , COOM,  $COOR^8$ ,  $SO_3R^8$  y  $NO_2$ ; y  $R^8$  es alquilo  $C_1-C_4$ , fenilo, naftilo, fenil-alquilo  $C_1-C_4$  o alquilfenilo  $C_1-C_4$ .

31. Aditivo de acuerdo con la realización 30, en el que, en la fórmula III, T es un radical fenilo sustituido o no sustituido o radical naftilo, A es  $C_xH_{2x}$  con  $x = 2$  y/o  $3$ , a es un entero desde 1 a 150, y  $R^{25}$  es H, o un radical alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado.

- 35 32. Aditivo de acuerdo con la realización 30, en el que, en la fórmula IVa, D es un radical fenilo sustituido o no sustituido o radical naftilo, E es NH o O, A es  $C_xH_{2x}$  con  $x = 2$  y/o  $3$ , y b es un entero desde 1 a 150.

33. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 29 a 31, en el que T y/o D son fenilo o naftilo que se sustituye por 1 o 2 alquilo  $C_1-C_4$ , hidroxilo o 2 grupos alcoxi  $C_1-C_4$ .

34. Aditivo de acuerdo con la realización 30, en el que V es fenilo o naftilo que se sustituye por 1 o 2 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, OCH<sub>3</sub> o COOM, y R<sup>7</sup> es COOM o OCH<sub>2</sub>COOM.

35. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 30 a 33, en el que el producto de policondensación comprende una unidad estructural adicional (V) de la fórmula



5

en la que

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser idénticos o diferentes y son H, CH<sub>3</sub>, COOH o un grupo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o sin un grupo heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S.

10 36. Aditivo de acuerdo con la realización 35, en el que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser idénticos o diferentes y son H, CH<sub>3</sub>, o COOH, más particularmente H, o uno de los radicales R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es H y el otro es CH<sub>3</sub>.

37. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que el polímero de peine comprende unidades de las fórmulas (I) y (II), más particularmente de las fórmulas (Ia) y (IIa).

15 38. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que el polímero de peine comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIc).

39. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que el polímero de peine comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa).

40. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que el polímero de peine comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).

20 41. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que el polímero de peine se construye de (i) unidades estructurales aniónicas o anionogénicas derivadas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, éster de ácido hidroxietil acrilato fosfórico, y/o éster de ácido hidroxietil metacrilato fosfórico, diéster de ácido hidroxietil acrilato fosfórico, y/o diéster de ácido hidroxietil metacrilato fosfórico, y (ii) unidades estructurales de cadena principal de poliéter derivadas de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol acrílico, éster de ácido polietilenglicol acrílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico, éster de ácido polietilenglicol metacrílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol acrílico, éster de ácido polietilenglicol acrílico, éter de viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol, viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aliloxipolietilenglicol, éter de aliloxipolietilenglicol alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, metaliloxi-polietilenglicol, éter de metaliloxi-polietilenglicol alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, isopreniloxi-polietilenglicol y/o éter de isopreniloxi-polietilenglicol alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30 42. Aditivo de acuerdo con la realización 41, en el que el polímero de peine se construye de unidades estructurales (i) y (ii) derivadas de

(i) éster de ácido hidroxietil acrilato fosfórico y/o éster de ácido hidroxietil metacrilato fosfórico y (ii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol acrílico y/o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico; o

35 (i) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (ii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol acrílico y/o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico; o

(i) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol, aliloxipolietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol.

43. Aditivo de acuerdo con la realización 41, en el que el polímero de peine se construye de unidades estructurales (i) y (ii) derivadas de

40 (i) éster de ácido hidroxietil metacrilato fosfórico y (ii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico o éster de ácido polietilenglicol metacrílico; o

(i) ácido metacrílico y (ii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico o éster de ácido polietilenglicol metacrílico; o

(i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol o

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

(i) ácido acrílico y (ii) viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol o

- (i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) aliloxi-polietilenglicol o
- 5 (i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol.
44. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 24 a 29, en el que la relación molar de las unidades estructurales (I): (II) es 1:4 a 15:1, más particularmente 1:1 a 10:1.
45. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el peso molar de las cadenas laterales de poliéter es >500 g/mol, preferiblemente >3000 g/mol y <8000 g/mol, preferiblemente <6000 g/mol.
- 10 46. Aditivo de acuerdo con la realización 45, en el que el peso molar de las cadenas laterales de poliéter está en el intervalo desde 2000-8000 g/mol, más particularmente 4000-6000 g/mol.
47. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 30 a 36, en el que la relación molar de las unidades estructurales (III): (IV) es 4:1 a 1:15, más particularmente 2:1 a 1:10.
- 15 48. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 30 a 36, en el que la relación molar de las unidades estructurales (III + IV): (V) es 2:1 a 1:3, más particularmente 1:0,8 a 1:2.
49. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la densidad de carga del dispersante sulfonado polimérico está en el intervalo desde 1 mmol/g - 10 mmol/g, preferiblemente 2 mmol/g - 5 mmol/g.
- 20 50. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el peso molar del dispersante sulfonado polimérico está en el intervalo desde 1000 g/mol a 80 000 g/mol, preferiblemente 5000 g/mol a 70 000 g/mol.
51. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 30 a 36 o 47 a 48, en el que el polímero de peine se construye de unidades estructurales de las fórmulas (III) y (IV), en las que T y D son fenilo o naftilo, el fenilo o naftilo se sustituye opcionalmente por 1 o 2 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo o 2 grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, B y E son O, A es C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> con x = 2, a es 3 a 150, más particularmente 10 a 150, y b es 1, 2 o 3.
- 25 52. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende un condensado de acetona-formaldehído sulfonado o condensado de ciclohexanona-formaldehído sulfonado como dispersante sulfonado polimérico, Ca<sup>2+</sup> como catión metálico y aluminato como anión.
- 30 53. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, que se puede obtener al precipitar la sal del catión metálico en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
54. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, que se puede obtener al dispersar una sal frescamente precipitada del catión metálico polivalente en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
- 35 55. Aditivo de acuerdo con la realización 53 o 54, en el que un agente de neutralización se agrega a la preparación coloidalmente dispersa.
56. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 55, que se puede obtener al peptizar un hidróxido y/o óxido del catión metálico polivalente con un ácido, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal del catión metálico polivalente.
- 40 57. Aditivo de acuerdo con la realización 55, en el que el ácido se selecciona de ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido sulfúrico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, un complejo hexaaquo de Al<sup>3+</sup> y/o un complejo hexaaquo de Fe<sup>3+</sup>.
- 45 58. Aditivo de acuerdo con la realización 1, en el que el aditivo no comprende preparación en la que el catión metálico es Ca<sup>2+</sup>, el anión es aluminato y el dispersante sulfonado polimérico es un condensado de β-naftalenosulfonato-formaldehído.
59. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el dispersante polimérico sulfonado se selecciona de condensados de cetona-formaldehído sulfonados, condensados de melaminasulfonato-formaldehído sulfonados, condensados de naftalenosulfonato-formaldehído, más particularmente condensados de β-naftalenosulfonato-formaldehído y lignosulfonatos, y el anión se selecciona de ferrato, carbonato, oxalato, silicato,

fosfato, polifosfato, fosfito, borato, sulfato y mezclas de los mismos, en particular de ferrato, carbonato, silicato, fosfato y mezclas de los mismos.

5 60. Aditivo de acuerdo con la realización 59, en el que el dispersante polimérico sulfonado se selecciona decondensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato- formaldehído y lignosulfonatos y mezclas de los mismos, y el anión se selecciona de ferrato, carbonato, silicato, fosfato y mezclas de los mismos.

61. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que el dispersante comprende 70 a 100 % en peso, preferiblemente 80 a 100 % en peso, en particular 90 a 100 % en peso, del dispersante total de un dispersante sulfonado polimérico que tiene grupos aniónicos y/o anionogénicos.

10 62. Aditivo de acuerdo con la realización 61, en el que el dispersante comprende 70 a 90 % en peso, preferiblemente 80 a 90 % en peso, del dispersante sulfonado polimérico y 10 a 30 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, del dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter.

63. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, en el que la relación molar de anión a catión está en el intervalo desde 0,05 a 0,5, preferiblemente 0,1 a 0,4.

15 64. Mezcla de material de construcción que comprende un aditivo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 63 y un aglutinante seleccionado de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y aglutinantes a base de sulfato de calcio tales como  $\alpha$ -hemihidrato,  $\alpha/\beta$ -hemihidrato,  $\beta$ -hemihidrato, anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida de desulfuración de gases de combustión, y mezclas de los mismos.

20 65. Mezcla de material de construcción de acuerdo con la realización 64, que comprende cemento (Portland) o un aglutinante a base de a sulfato de calcio como aglutinante hidráulico.

66. Mezcla de material de construcción de acuerdo con la realización 65, que no comprende sustancialmente (0 % a 5 % en peso) de cemento Portland.

25 M en las fórmulas indicadas de las realizaciones anteriores está preferiblemente en cada caso un ión de metal alcalino, más particularmente el ión sodio, 1/2 ión de metal alcalinotérreo (es decir un equivalente), más particularmente  $\frac{1}{2}$  ión de calcio, el ión de amonio, o un ión de amonio orgánico, tal como una alquiloamina C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o una monohidroxi-alquiloamina C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

De acuerdo con una realización, el catión metálico está presente en una cantidad que corresponde a la siguiente fórmula (a):

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

30 en la que

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

$n_{K,i}$  significa el número de moles del catión metálico fuera de peso,

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

35  $n_{S,j}$  significa el número de moles de grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante polimérico fuera de peso,

40 los índices i y j son independientes el uno del otro y son un entero mayor de 0, i significa el número de diferentes clases de catión metálicos y j significa el número de grupos de ácido sulfónico y/o sulfonato presentes en el dispersante polimérico, con z que se define de tal manea que el número de carga para cationes siempre se refiere a la carga formal completa, es decir  $z_{Fe}(FeCl_3)=3$ ,  $z_{Fe}(FeCl_2)=2$ . Adicionalmente, z significa la cantidad de la carga formal de los aniones en desprotonación máxima, es decir  $z_{P04}(H_3PO_4)=z_{P04}(Na_3PO_4)=3$ , o  $z_{CO3}(Na_2CO_3)=2$ . En el caso de aluminato, se especifica que  $zAlO_2(NaAlO_2)=zAlO_2(NaAl(OH)_4)=1$ ; en el caso de silicato,  $zSiO_3(Na_2SiO_3)=2$  se establece para todas las especies de silicato.

45 La suma del número de moles  $n_{S,j}$  en mmol/g en el dispersante sulfonado polimérico y opcionalmente en el polímero de peine se puede determinar mediante diversos procedimientos conocidos, como por ejemplo mediante determinación por titulación de densidad de carga con un policación como se describe por ejemplo en J. Plank et al., Cem. Concr. Res. 2009, 39, 1-5. Más aún, el experto que está familiarizado con el estado de la técnica es capaz de determinar este valor en un simple cálculo a partir de los pesos iniciales de los monómeros para la síntesis del dispersante sulfonado polimérico y/o del polímero de peine.

El catión metálico se selecciona de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y mezclas de los mismos, más preferiblemente se selecciona de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y mezclas de los mismos y es en particular  $\text{Ca}^{2+}$ .

5 El contraanión de la sal de catión metálico utilizado se selecciona preferiblemente de tal manera que las sales sean fácilmente solubles en agua, la solubilidad en condiciones estándar de 20 °C y la presión atmosférica sea preferiblemente mayor de 10 g/l, más preferiblemente mayor de 100 g/l y muy particularmente mayor de 200 g/l. El valor numérico de la solubilidad en la presente memoria se relaciona con el equilibrio de solución ( $\text{MX} = \text{M}^{n+} + \text{X}^{n-}$ , donde  $\text{M}^{n+}$ : catión metálico;  $\text{X}^{n-}$ : anión) de la sustancia pura de la sal en agua desionizada a 20°C bajo presión atmosférica, y no tiene en cuenta los efectos de los equilibrios de protonación (pH) y los equilibrios de complejación.

10 Los aniones son preferiblemente sulfato, o solo un contraanión cargado, preferiblemente un nitrato, acetato, formiato, hidrógenosulfato, haluro, halato, pseudohaluro, metanosulfonato y/o amidosulfonato. Particularmente de la serie de halógenos se prefiere el cloruro. Los pseudohaluros incluyen cianuro, azida, cianato, tiocianato y fulminato. Las sales dobles también se pueden utilizar como sal metálica. Las sales dobles son sales que tienen dos o más cationes diferentes. Un ejemplo es alumbre ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) que es adecuado como una sal de aluminio. Las sales de catión metálico con los contraaniones mencionados anteriormente son fácilmente solubles en agua y, por lo tanto, especialmente adecuadas, ya que se pueden establecer concentraciones relativamente altas de las soluciones acuosas de sales metálicas (como reactivos).

20 La cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos, por ejemplo grupos de ácido sulfónico y/o sulfonato y opcionalmente grupos carboxilo o carboxilato, presentes en el dispersante sulfonado polimérico es el número de carga que está presente en la desprotonación completa del grupo anionogénico (grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  o  $\text{COOH}$ ).

25 Los grupos aniónicos son los grupos ácidos desprotonados presentes en el dispersante polimérico. Los grupos anionogénicos son los grupos ácidos presentes en el dispersante polimérico. Los grupos que son aniónicos y anionogénicos, tales como residuos de ácido polibásico parcialmente desprotonado, se asignan exclusivamente a los grupos aniónicos al formar la suma de las cantidades molares de los grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante polimérico.

Se dice que los grupos aniónicos y anionogénicos del dispersante polimérico son de diferentes tipos cuando no se pueden convertir entre sí mediante protonación.

30 El término "diferentes tipos de cationes metálicos polivalentes" se refiere a cationes metálicos polivalentes de diferentes elementos. Adicionalmente, el término "diferentes tipos de cationes metálicos polivalentes" también se refiere a cationes metálicos del mismo elemento con diferentes números de carga.

La relación de acuerdo con la fórmula (a) está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 o 1 a 10. Más preferiblemente, la relación está en el intervalo desde 1 a 8 o 1,1 a 8 o 1 a 6 o 1,1 a 6 o 1,2 a 6, y más particularmente en el intervalo de 1 a 5 o 1,1 a 5 o 1,2 a 5 o 1,25 a 5.

35 El aditivo para composiciones de fraguado hidráulico comprende por lo menos un anión que es capaz de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico polivalente, una sal de baja solubilidad es una sal cuya solubilidad en agua a pH 9 bajo condiciones estándar de 20°C y presión atmosférica es preferiblemente menor de 5 g/l, más preferiblemente menor de 1 g/l.

40 De acuerdo con una realización, el anión se selecciona de aluminato, ferrato, carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato y sulfato. El anión preferiblemente se selecciona de aluminato, ferrato, carbonato, silicato y fosfato, y más preferiblemente el anión es aluminato. La fuente de anión puede ser un ácido soluble en agua o una sal soluble en agua, con ácido soluble en agua o sal soluble en agua que se refiere a la solubilidad en agua bajo condiciones estándar de 20°C en presión atmosférica de preferiblemente más de 20 g/l, más preferiblemente más de 100 g/l. El valor numérico de esta solubilidad pertenece al equilibrio de solución ( $\text{KAn} = \text{Kn}^+ + \text{An}^{n-}$ , en el que  $\text{K}^{n+}$ : catión;  $\text{An}^{n-}$ : anión) de la sustancia pura del compuesto de anión en agua desionizada a 20°C bajo presión atmosférica, sin tener en cuenta los efectos de los equilibrios de protonación (pH) y los equilibrios de complejación.

45 De acuerdo con una realización adicional, el anión está presente en una cantidad que corresponde a la siguiente fórmula (b):

$$0,01 \leq \frac{\sum_i z_{A,i} \cdot n_{A,i}}{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}} < 3$$

en la que

50  $z_{K,i}$  significa la cantidad del número de carga del catión metálico polivalentes,

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

$z_{A,i}$  significa el número de carga del anión pesado, y

$n_{A,i}$  significa el número de moles del anión pesado.

5 La relación de acuerdo con la fórmula (b) es preferiblemente en el intervalo 0,01 a 2, más preferiblemente 0,1 a 1,5. En este contexto, cualquier intervalo para la fórmula (a) que se especifica dentro de los enlaces de la presente descripción y de las reivindicaciones se puede combinar con cualquier intervalo para la fórmula (b).

10 Los aniones indicados también incluyen los aniones de borato, silicato y oxalato polimérico, y también los polifosfatos. El término "aniones poliméricos" se refiere a aniones que, además de átomos de oxígeno, comprenden por lo menos dos átomos del grupo que consiste en boro, carbono, silicio y fósforo. Con preferencia particular se presentan oligómeros que tienen un número de átomos de entre 2 y 20, más particularmente preferiblemente 2 a 14 átomos, aún más preferiblemente 2 a 5 átomos. El número de átomos en el caso de los silicatos está más preferiblemente en el intervalo de 2 a 14 átomos de silicio, y en el caso de los polifosfatos está más preferiblemente en el intervalo de 2 a 5 átomos de fósforo.

Se prefieren los silicatos  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y vidrio soluble, con un módulo, definido como la relación de  $\text{SiO}_2$  con óxido de metal alcalino, en el intervalo de 1/1 a 4/1, más preferiblemente 1/1 a 3/1.

15 Con los silicatos es posible para algunos de los átomos de silicio en los silicatos que se van a reemplazar por aluminio. Se conocen dichos compuestos de la clase de aluminosilicatos. La fracción de aluminio es preferiblemente menor de 10 % mol, con base la suma de silicio y aluminio, y más preferiblemente la fracción de aluminio es cero.

Ha demostrado ser ventajoso si el anión es fosfato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo desde 0,1 a 1.

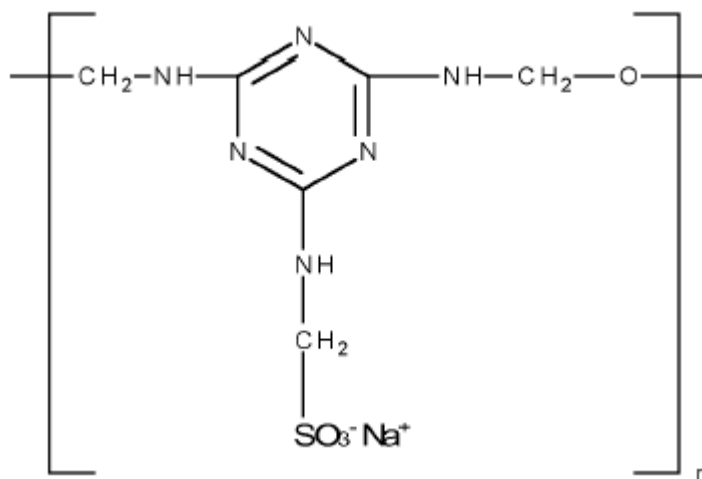
20 Adicionalmente ha demostrado ser ventajoso si el anión es aluminato o carbonato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo desde 0,01 a 2.

Adicionalmente ha demostrado ser ventajoso si el anión es silicato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo desde 0,01 a 2.

25 El contracción de la sal de anión que es capaz de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico polivalente es preferiblemente un catión ligeramente cargado o un protón, preferiblemente un catión metálico alcalino y/o ión de amonio. El ión de amonio puede comprender un ión de amonio orgánico, ejemplos son iones de alquil amonio que tienen uno a cuatro radicales alquilo. El radical orgánico también puede ser del tipo aromático o comprender radicales aromáticos. El ión de amonio también puede ser un ión de alquilamónio.

30 Los condensados de melaminasulfonato- formaldehído sulfonados utilizados como dispersantes sulfonados poliméricos son de la clase frecuentemente utilizada como plastificantes para aglutinantes hidráulicos (también mencionados como resinas MFS). Los condensados de melaminasulfonato- formaldehído sulfonados y su preparación se describe en, por ejemplo, los documentos CA 2 172 004 A1, DE 44 11 797 A1, US 4,430,469, US 6,555,683 y CH 686 186 y también en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A2, página 131, y Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science and Technology, 2nd Ed., páginas 411, 412. Los condensados de melaminasulfonato- formaldehído sulfonados preferidos abarcan unidades (muy simplificadas e idealizadas) de la fórmula

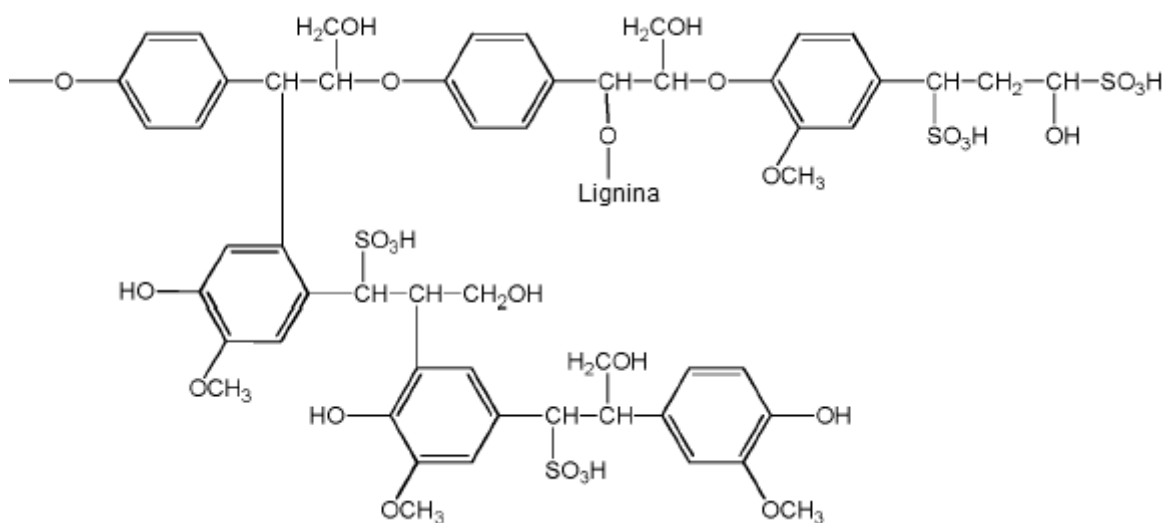
35



Sulfonato de melamina formaldehído (PMS)

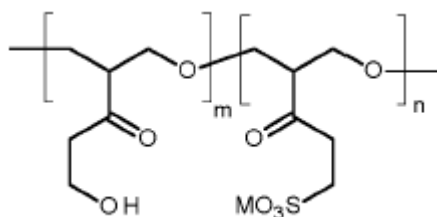
en la que n se indica general mente para 10 a 300. El peso molar se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2500 a 80 000. Un ejemplo de condensados de melaminasulfonato-formaldehído son los productos vendidos por BASF Construction Solutions GmbH bajo el nombre Melment®. Adicionalmente a las unidades de melamina sulfonadas es posible que se incorporen otros monómeros mediante condensación. La urea es particularmente adecuada. Más aún, también se pueden incorporar unidades aromáticas adicionales, tales como ácido gálico, ácido aminobenzenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibenzenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, piridinamonosulfónico, ácido piridinadisulfónico, ácido piridinacarboxílico y ácido piridinadicarboxílico, por ejemplo.

Los lignosulfonatos utilizados como dispersantes sulfonados poliméricos son productos que se obtienen como subproductos en la industria del papel. Se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A8, páginas 586, 587. Incluyen unidades de la fórmula altamente simplificada e idealizada



en la que n representa generalmente de 5 a 500. Los lignosulfonatos tienen pesos molares de entre 2000 y 100 000 g/mol. En general, están presentes en forma de sus sales de sodio, calcio y/o magnesio. Ejemplos de lignosulfonatos adecuados son los productos de la empresa noruega Borregaard LignoTech que se venden bajo la designación comercial Borresperse.

Los condensados de cetona -formaldehído sulfonados utilizados como dispersantes sulfonados poliméricos son productos que incorporan una monocetona o dicetona como componente de cetona, preferiblemente acetona, butanona, pentanona, hexanona o ciclohexanona. Los condensados de este tipo son conocidos y se describen en el documento WO 2009/103579, por ejemplo. Se prefieren los condensados de acetona -formaldehído sulfonados. Generalmente comprenden unidades de la fórmula (de acuerdo con J. Plank et al., J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018-2024:



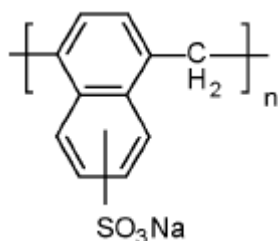
en la que m y n tienen generalmente cada uno 10 a 250, M es un ión de metal alcalino, tal como Na<sup>+</sup>, y la relación m:n está en general en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, más particularmente aproximadamente 1,2:1 a 1:1,2. Ejemplos de condensados de acetona-formaldehído adecuados son los productos vendidos por BASF Construction Solutions GmbH bajo la designación comercial Melcret K1 L.

Adicionalmente, también es posible que se incorporen otras unidades aromáticas mediante condensación, tal como ácido gálico, ácido aminobenzenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibenzenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, piridinamonosulfónico, ácido piridinadisulfónico, ácido piridinacarboxílico y ácido piridinadicarboxílico, por ejemplo.

Los condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados utilizados como dispersantes sulfonados poliméricos son productos obtenidos mediante sulfonación de naftaleno y policondensación posterior con formaldehído. Se describen en las referencias que incluyen Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2nd Ed.,



páginas 411-413 y en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A8, páginas 587, 588. comprenden unidades de la fórmula



5 Normalmente, se obtienen pesos molares ( $M_w$ ) de entre 1000 y 50 000 g/mol. Ejemplos de condensados de  $\beta$ -naftaleno- formaldehído adecuados con los productos de BASF Construction Solutions GmbH vendidos bajo la designación comercial Melcret 500 L.

Adicionalmente, también es posible que se incorporen otras unidades aromáticas mediante condensación, tal como ácido gálico, ácido aminobenzenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibenzenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, piridinamonosulfónico, ácido piridinadisulfónico, ácido piridinacarboxílico y ácido piridinadicarboxílico, por ejemplo.

Los copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización radical se construyen de monómeros de ácido sulfónico y comonómeros copolimerizables. Los monómeros sulfonados adecuados son como sigue: ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de 3-sulfopropilo y y sales metálicas de los mismos.

15 Comonómeros adecuados son:

- arilalquenos y heteroarilalquenos, opcionalmente sustituidos, tales como: estireno, alfa-metilestireno, vinilpiridina, ácido 4-vinilbenzoico, ácido 4-vinilftálico, y sales de los mismos

20 - compuestos de alilo y metalilo tales como los siguientes, por ejemplo: alcohol alílico, metalil alcohol, 3-aliloxi-1,2-propanodiol, 3-aliloxi-1,2-propanodiol, éter de 3-aliloxi-1,2-propanodiol (polialcoxil), 3-metaliloxi-1,2-propanodiol, éter de 3-metaliloxi-1,2-propanodiol (polialcoxil), isoprenol, éteres de isoprenol alquilo,

- éteres de vinilo tal como, por ejemplo, éter de 1-butil vinilo, éter de isobutil vinilo, a éter de aminopropil vinilo, éter de etilenglicol monovinilo, éter de 4-hidroxibutil monovinilo, alcoxilatos de éter de vinilo,

- ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, carbamato de vinilo,

25 - aldehídos vinílicos y cetonas tales como, por ejemplo, acroleína, metacroleína, vinil-1,3-dioxolano, crotonaldehído, 3-oxo-1-buteno,

- ácido acrílico y ácido metacrílico, sus sales y sus ésteres tales como, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilatos de metilo, acrilatos de (metil)-polioxialquilo, metacrilatos de (metil)-polioxialquilo, (met)acrilato de 2,3-hidroxipropilo,

30 - acrilamidas y metacrilamidas, opcionalmente sustituidas, tales como acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-metacriloilglicinamida, cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio,

- acrilonitrilo y metacrilonitrilo,

35 - ácidos policarboxílicos insaturados y sus derivados tales como, por ejemplo: ácido maleico, anhídrido maleico, monoésteres y diésteres maleicos tales como, por ejemplo: maleato de dimetilo, maleato de monometilo, maleato de dietilo, maleato de etilo, maleato de dibutilo, monomaleato de poli(éter de oxialquileno monometilo), dimaleato de poli(éter de oxialquileno monometilo), monomaleato de (fosfonooxialquileno), dimaleato de (fosfonooxialquileno),

- maleamidas tales como, por ejemplo, ácido maleico sulfanilamida, poli(éter de oxialquileno monometilo)maleamida, poli(oxialquileno)maleamida, monoamida (fosfonooxialquileno)maleica, diamida (fosfonooxialquileno)maleica,

40 - monoanilida maleica, maleimidas tales como, por ejemplo, maleimida, N-etilmaleimida, ácido itacónico y anhídrido itacónico, mono(di)ésteres itacónicos tales como, por ejemplo: itaconato de dimetilo, itaconato de monometilo, itaconato de dietilo, itaconato de monoetilo, itaconato de mono-poli(éter de oxialquileno monometilo), itaconato de di-poli(éter de oxialquileno monometilo), itaconamida tal como, por ejemplo: mono-metilpolioxialquilenoitaconamida, ácido 2,4-hexanodienoico,

- compuestos de azufre vinílicos tales como ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido vinilsulfónico,- N-vinil amidas tales como, por ejemplo: 1-vinil-2-pirrolidona, 1-vinil-2-piperidina, 1-vinil-2-caprolactam, 5-vinilcarbazol, 2-metil-5-vinilpiridina, N-vinilacetamida, N-vinilformamida,
  - 5 - alquenos y sus derivados: 2-buteno-1,4-diol (y también sus polioxialquilatos), 3,4-dihidroxi-1-buteno (y también sus polioxialquilatos), dimetilvinilcarbinol (y también sus polioxialquilatos), prenol (y también sus polioxialquilatos), 3-metil-3-buten-2-ol (y también sus polioxialquilatos).
- Los comonómeros preferidos son como sigue: (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilamida, (met)acrilatos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), estireno, acetato de vinilo, acroleína, N-vinilformamida, vinilpirrolidona, alcohol (met)alílico, isoprenol, éter de 1-butil vinilo, éter de isobutil vinilo, éter de aminopropil vinilo, éter de etilenglicol monovinilo, éter de 4- hidroxibutil monovinilp, (met)acroleína, crotonaldehído, maleato de dibutilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido metacrílico. Los pesos molares de los copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización radical en general están en el intervalo de 2500 a 100 000 g/mol.
- 10 Los copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización radical se preparan de forma convencional, como por ejemplo como se describe en Principles of Polymerization, George Odian, John Wiley & Sons, 2004, y Hans-Georg Elias, Makromoleküle, 6th edition, volumen 1, 1999.
  - 15 De acuerdo con una realización, los aditivos de la invención no incluyen ninguna preparación cuyo catión metálico sea Ca<sup>2+</sup>, el anión sea aluminato y el dispersante sulfonado polimérico sea un condensado de β-naftalenosulfonato-formaldehído.
  - 20 De acuerdo con una realización adicional, los dispersantes sulfonados poliméricos no comprenden cadenas laterales de polietileno.
- De acuerdo con una realización adicional, los polímeros de peine no comprenden unidades con grupos de ácido sulfónico o grupos de sulfonato.
- 25 El aditivo para composiciones de fraguado hidráulico puede comprender adicionalmente por lo menos un agente de neutralización.
- El agente de neutralización es preferiblemente una amina orgánica, una poliamina o amoniaco, a partir de estos agentes de neutralización se evita más efectivamente la coagulación de sal de precipitación. Las aminas orgánicas adecuadas son más particularmente una monoamina alifática o poliamina alifática. Las poliaminas incluyen diaminas y triaminas.
- 30 El agente de neutralización preferiblemente se selecciona de amoniaco, monohidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dihidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trihidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, di-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tri-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (tetrahidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polietileniminas, polipropileniminas y mezclas de los mismos.
  - 35 Más preferiblemente el agente de neutralización se selecciona de amoniaco, monohidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dihidroxi- alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trihidroxi-alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilenodilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y polietileniminas.
- Más particularmente los agentes de neutralización preferidos se seleccionan de amoniaco, etilenodiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y polietileniminas.
- El aditivo para composiciones de fraguado hidráulico preferiblemente tiene un pH de 2 a 13, preferiblemente 6 a 12, más particularmente 9-11,5.
- 40 Los aditivos pueden comprender adicionalmente por lo menos un dispersante polimérico (polímero de peine) que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter.
- Los grupos aniónicos y anionogénicos son preferiblemente grupos carboxilo, carboxilato o fosfato, grupos hidrogenfosfato o dihidrogenfosfato.
- 45 En una realización el polímero de peine comprende por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) definidas anteriormente, es posible para las unidades estructurales (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) ser las mismas o diferentes ambas dentro de moléculas de polímero individuales y entre diferentes moléculas de polímero.
- Con preferencia particular, la unidad estructural de la fórmula Ia es una unidad de ácido metacrílico o ácido acrílico, la unidad estructural de la fórmula Ic es una unidad de anhídrido maleico, y la unidad estructural de la fórmula Id es una unidad de ácido maleico o monoéster maleico.
- 50 Cuando los monómeros (I) son ésteres fosfóricos o ésteres fosfónicos, también pueden incluir los diésteres y triésteres correspondientes y también el monoéster de ácido difosfórico. Estos ésteres se producen en general durante la esterificación de alcoholes orgánicos con ácido fosfórico, ácido polifosfórico, óxidos de fósforo, haluros de

fósforo u oxihaluros de fósforo, y/o los correspondientes compuestos de ácido fosfónico, junto con el monoéster, en diferentes proporciones, como por ejemplo 5-30 % en moles de diéster y 1-15 % en moles de triéster y también 2-20 % en moles del monoéster de ácido difosfórico.

5 En una realización el polímero de peine comprende por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (II d) definidas anteriormente. Las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y (II d) pueden ser idénticas o diferentes no solo dentro de las moléculas de polímero individuales sino también entre diferentes moléculas de polímero. Todas las unidades estructurales A en las fórmulas mencionadas pueden ser idénticas o diferentes ambas dentro de cadenas laterales individuales de poliéter y entre diferentes cadenas laterales de poliéter.

10 Con preferencia particular la unidad estructural de la fórmula IIa es una unidad de isoprenilo alcoxilada, unidad de éter de hidroxibutil vinilo alcoxilada, unidad de alcohol (met)alílico alcoxilada o una unidad de metilpolialquilen glicol vinilada, en cada caso preferiblemente con un promedio aritmético de 2 a 350 grupos oxalquileno.

15 De acuerdo con una realización, el polímero de peine comprende las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II). Además de las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II), el dispersante polimérico también puede comprender unidades estructurales adicionales, que se derivan de monómeros polimerizables radicalmente, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilamida, (met)acrilatos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), estireno, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, acetato de vinilo, acroleína, N-vinilformamida, vinilpirrolidona, alcohol (met)alílico, isoprenol, éter de 1-butyl vinilo, éter de isobutil vinilo, éter de aminopropil vinilo, éter de etilenglicol monovinilo, éter de 4-hidroxibutil monovinilo, (met)acroleína, crotonaldehído, maleato de dibutilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, etc.

20 El peso molecular promedio M<sub>w</sub> de la sal de catión metálico polivalente y dispersante sulfonado polimérico y/o del polímero de peine, según se determina mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), está generalmente en el intervalo de aproximadamente 2500 a aproximadamente 1 000 000 g/mol.

25 El peso molecular promedio M<sub>w</sub> del dispersante sulfonado polimérico y/o del polímero de peine, según se determina cromatografía de permeación de gel (GPC) es preferiblemente 1000 a 80 000 g/mol, y muy preferiblemente 5000 a 70 000 g/mol. El peso molecular se determinó como se describe en más detalle adelante.

El dispersante sulfonado polimérico y/o el polímero de peine preferiblemente cumplen los requerimientos del estándar industrial EN 934-2 (febrero 2002).

30 Los polímeros de peine que comprenden las unidades estructurales (I) y (II) se preparan en una forma convencional, por medio de polimerización de radical, por ejemplo. Esto se describe por ejemplo en los documentos EP0894811, EP1851256, EP2463314, EP0753488.

En una realización el polímero de peine es un producto de policondensación que comprende las unidades estructurales (III) y (IV) definidas anteriormente:

35 Las unidades estructurales T y D en las fórmulas generales (III) y (IV) en el producto de policondensación preferiblemente se derivan de fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, ácido fenoxiacético, ácido salicílico, preferiblemente de fenilo, en el que T y D se pueden seleccionar independientemente uno del otro y también cada uno se puede derivar de una mezcla de los radicales indicados. Los grupos B y E independientemente uno del otro son preferiblemente O. Todas las unidades estructurales A pueden ser idénticas o diferentes no solo dentro de las cadenas laterales individuales de poliéter sino también entre diferentes cadenas laterales de poliéter. En una realización particularmente preferida, A es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

45 En la fórmula general (III), a es preferiblemente un entero desde 1 a 300 y más particularmente 5 a 150, y en la fórmula general (IV) b es preferiblemente un entero desde 1 a 300, más particularmente 1 a 50 y más preferiblemente 1 a 10. Adicionalmente, los radicales de las fórmulas generales (III) o (IV) puede poseer independientemente del otro en cada caso la misma longitud de cadena, en cuyo caso a y b son cada uno representados por un número. En general será útil para mezclas con diferentes longitudes de cadena estar presentes, de tal manera que los radicales de las unidades estructurales en el producto de policondensación tengan diferentes valores numéricos para a e independientemente, para b.

50 El producto de policondensación en general tiene un peso molecular ponderal promedio de 5000 g/mol a 200 000 g/mol, preferiblemente 10 000 a 100 000 g/mol und más preferiblemente 15 000 a 55 000 g/mol.

55 La relación molar de las unidades estructurales (III):(IV) es normalmente 4:1 a 1:15 y preferiblemente 2:1 a 1:10. Es ventajoso tener una fracción relativamente alta de unidades estructurales (IV) en el producto de policondensación, ya que una carga negativa relativamente alta de los polímeros tiene una buena influencia en la estabilidad de la preparación acuosa dispersa coloidal. La relación molar de las unidades estructurales (IVa) :(IVb), cuando ambas están presentes, es normalmente 1:10 a 10:1 y preferiblemente 1:3 a 3:1.

En una realización preferida el producto de policondensación comprende una unidad estructural adicional (V), que se representa por la fórmula adelante:



en la que

5 R<sup>5</sup> es H, CH<sub>3</sub>, COOH o fenilo sustituido o no sustituido o naftilo sustituido o no sustituido;

R<sup>6</sup> es H, CH<sub>3</sub>, COOH o fenilo sustituido o no sustituido o naftilo sustituido o no sustituido.

Preferiblemente R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son H o uno de los radicales R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es H y el otro es CH<sub>3</sub>.

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> en la unidad estructural (V) son normalmente idénticos o diferentes y son H, COOH y/o metilo. Se da muy particular preferencia a H.

10 En otra realización la relación molar de las unidades estructurales [(III) + (IV)]: (V) en el policondensado es 2:1 a 1:3, preferiblemente 1:0,8 a 1,2.

Los policondensados normalmente se preparan mediante un proceso que comprende hacer reaccionar con otro los compuestos que forman la base para las unidades estructurales (III), (IV) y (V). La preparación del policondensado por ejemplo se describe en los documentos WO 2006/042709 y WO 2010/026155.

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

El polímero de peine también puede estar presente en forma de sus sales, tales como, por ejemplo, la sal de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o de calcio, preferiblemente como la sal de sodio y/o calcio.

20 Los aditivos preferiblemente comprenden 50 % a 95 % de agua y 5 % a 50 % de sólidos, más preferiblemente 45 %-85 % de agua y 15 % a 45 % de sólidos. El sólido en la presente memoria comprende el polímero sulfonado y también la sal de catión metálico la sal de anión cuyo anión forma una sal de baja solubilidad con el catión metálico polivalente.

25 El aditivo de la invención puede tomar la forma de un producto acuoso en forma de una solución, emulsión o dispersión o en forma sólida, por ejemplo como un polvo, después de una etapa de secado. El contenido de agua del aditivo en forma sólida es en ese caso preferiblemente menor de 10 % en peso, más preferiblemente menor de 5 % en peso. También es posible que parte del agua, preferiblemente hasta 10 % en peso, sea reemplazada por disolventes orgánicos. Son ventajosos alcoholes tales como etanol, (iso)propanol y 1-butanol, incluyendo sus isómeros. La acetona también se puede utilizar. Mediante el uso de disolventes orgánicos, es posible influir en la solubilidad y, por lo tanto, en el comportamiento de cristalización de las sales de la invención.

30 Los aditivos de la invención se producen al poner en contacto la sal del catión metálico, el anión y el dispersante polimérico en un medio acuoso, en forma sólida o en una masa fundida de polímero. Se da preferencia a utilizar una sal soluble en agua del catión de metal polivalente. La sal del catión metálico se puede proporcionar en forma sólida, o bien, de manera conveniente, como una solución o suspensión acuosa. Por lo tanto, es posible agregar la sal de catión metálico en forma de un polvo, una solución acuosa o también una suspensión acuosa a una solución acuosa de un dispersante.

La sal de anión soluble en agua se puede utilizar igualmente en forma sólida (preparación in situ de una solución, o en contacto con la masa fundida de polímero) o también preferiblemente en forma de una solución acuosa.

40 Se puede obtener un aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico al precipitar la sal del catión metálico en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal. La precipitación de la sal del catión metálico en la presente memoria significa la formación de partículas de sal dispersas coloidalmente que se dispersan mediante el dispersante polimérico sulfonado y se evita su posterior cálculo.

45 Independientemente de si la sal del catión metálico se precipita en la presencia del dispersante sulfonado polimérico o si una sal frescamente precipitada del catión metálico se dispersa en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, también se puede obtener el aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico, alternativamente, al mezclar adicionalmente la preparación con un agente de neutralización como se describió anteriormente.

También se puede obtener un aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico al tratar un hidróxido y/o óxido del catión metálico polivalente con un ácido, para dar una preparación coloidalmente dispersa de

la sal del catión metálico polivalente, en cuyo caso el ácido se selecciona preferiblemente de ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, un complejo hexaaquo de  $Al^{3+}$  y/o un complejo hexaaquo de  $Fe^{3+}$ .

5 El aditivo en general se prepara al mezclar los componentes, que están preferiblemente en la forma de una solución acuosa. En este caso se prefiere primero mezclar el dispersante sulfonado polimérico y el catión metálico y luego agregar el anión que es capaz de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico. De acuerdo con otra realización, el dispersante sulfonado polimérico y el anión que es capaz de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico se mezclan primero, y luego se agrega el catión metálico. Para ajustar el pH es posible luego agregar un ácido o base. Los componentes en general se mezclan a una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C, útilmente 10 a 40°C, y más particularmente a temperatura ambiente (aproximadamente 20-30°C).

También se puede obtener un aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico al dispersar una sal frescamente precipitada del catión metálico en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal. Recién precipitado en la presente memoria significa inmediatamente después de la precipitación, es decir dentro de aproximadamente 5 minutos, preferiblemente 2 minutos o 1 minuto.

15 La preparación puede tener lugar de forma continua o discontinua. La mezcla de los componentes se lleva a cabo en general en un reactor con un mecanismo de agitación mecánica. La velocidad de agitación del mecanismo de agitación puede estar entre 10 rpm y 2000 rpm. Una opción alternativa es mezclar las soluciones utilizando un mezclador de rotor y estator, que puede tener velocidades de agitación en el intervalo de 1000 a 30 000 rpm. Adicionalmente, también es posible utilizar diferentes geometrías de mezclado, tales como un proceso continuo en el que las soluciones se mezclan usando un mezclador Y, por ejemplo.

Si se desea, puede seguir una etapa adicional en el procedimiento para el secado del aditivo. El secado se puede realizar mediante secado en rodillo, secado por pulverización, secado en un proceso de lecho fluidizado, secado a granel a temperatura elevada o mediante otros procedimientos de secado habituales. El intervalo preferido de la temperatura de secado se encuentra entre 50 y 230°C.

25 Se puede utilizar el aditivo de la invención para composiciones de fraguado hidráulico como un retenedor de asentamiento en mezclas de material de construcción que contiene agua que comprenden un aglutinante hidráulico, el aglutinante hidráulico se selecciona de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de calcio aluminio, y también aglutinantes a base de sulfato de calcio tal como  $\alpha$ -hemihidrato,  $\alpha/\beta$ -hemihidrato,  $\beta$ -hemihidrato, anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida de desulfuración de gases de combustión, y/o mezclas de dos o más de estos componentes.

35 El concepto de retenedor de asentamiento en esta solicitud significa que los aditivos, durante una vida útil de procesamiento de hasta 90 minutos, hasta 60 minutos, después de mezclar la mezcla de material de construcción con agua, producen un asentamiento de la suspensión de aglutinante que es lo más suficiente posible para las condiciones del caso en cuestión, es extremadamente alta y, en particular, no fue significativa durante el período de tiempo mencionado anteriormente. Los aditivos hacen posible establecer un perfil de propiedades que se adapta a la aplicación respectiva. Más aún, es posible agregar el aditivo no solo durante la producción de mortero u hormigón, sino también durante la producción del cemento. En ese caso, el aditivo al mismo tiempo cumple la función de un asistente de molido.

40 Los aditivos de hormigón, además de la preparación de la dispersión coloidal de la invención, que comprende dispersante polimérico sulfonado, catión metálico y anión, pueden presentar componentes adicionales. Estos componentes adicionales incluyen plastificantes, reductores de agua, tales como, por ejemplo, éteres de policarboxilato convencionales, y también antiespumantes, formadores de poros de aire, retardantes, reductores de contracción y/o aceleradores de endurecimiento.

45 La invención también se refiere a una mezcla de material de construcción que comprende por lo menos un aditivo de la invención y por lo menos un aglutinante. El aglutinante se selecciona preferiblemente de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de calcio aluminio, y también aglutinantes a base de sulfato de calcio tales como  $\alpha$ -hemihidrato,  $\alpha/\beta$ -hemihidrato,  $\beta$ -hemihidrato, anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida de desulfuración de gases de combustión, y/o mezclas de los mismos. Adicionalmente la mezcla de material de construcción puede comprender constituyentes habituales, tales como aceleradores de curado, retardantes de curado, modificadores de arcilla, reductores de contracción, inhibidores de corrosión, potenciadores de resistencia, reductores de agua, etc.

55 La adición de aditivos de la invención asciende en general a 0,1 % a 5 % en peso como un sólido, con base en el contenido de cemento de la mezcla de materiales de construcción. Se puede agregar como una preparación acuosa dispersa coloidal o como un sólido seco, en forma de un polvo, por ejemplo.

## Ejemplos

### Instrucciones Generales de Síntesis

Los polímeros utilizados: el condensado de melamina-formaldehído-sulfonato Melment L10 y el condensado de β-naftalenosulfonato-formaldehído Melcret 500L son productos comerciales de BASF Construction Solutions GmbH. Se adquirió lignosulfonato de Na (M<sub>w</sub> 52 kDa, M<sub>n</sub> 7 kDa) de Sigma-Aldrich. El condensado de acetona-formaldehído sulfonato (AFS) se sintetizó de la siguiente manera:

- 5 se introducen 35,0 g de sulfito de sodio en 50 g de agua en un matraz de tres cuellos con condensador de reflujo intensivo, y se agitan juntos a fondo. Luego se agregan 29 g de acetona. La solución se calienta a 56°C. Luego, se agregan lentamente en forma de gotas 117 g de solución de formaldehído al 37 %, a una velocidad tal que la temperatura no supera los 60°C. Después del final de la adición, la solución se calienta a 90°C y se agita a esa temperatura durante 1 hora. Después de enfriar, se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio al 50 %. Se obtiene una solución rojo-marrón con una resitencia del 40 %. El peso molecular es de 19 000 g/mol.

La densidad de carga se calcula a partir de las masas iniciales, es decir,

$$n(\text{SO}_3^-) = 35 \text{ g} / 126,04 \text{ g/mol} = 0,278 \text{ mol}; \text{ de acuerdo con lo anterior, } 0,278 \text{ moles de cargas sobre un total de sólidos de } 35,0 \text{ g} + 29 \text{ g} + 117 \cdot 0,37 = 107,3 \text{ g da una densidad de carga de } 0,278 \text{ mol} / 107,3 \text{ g} = 2,59 \text{ mmol/g.}$$

- 15 La densidad de carga de lignosulfato de Na se calculó sobre la base de la fórmula estructural idealizada del monómero de lignosulfonato indicado a continuación (después de P.R. Gupta, J.L. McCarthy, Macromolecules 1968, 1, 495-498). En consecuencia, con  $Z_{S, \text{sulfonato}} = 1$ , la densidad de carga resultante es 3,76 mmol/g de polímero.

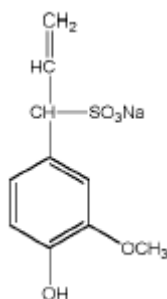


Tabla 1: Datos físicos de los polímeros de referencia

	V1	V2	V3
	Melment L10	Na-lignosulfonato	Condensado de acetona (AFS)
$\sum z_{s,j} x n_{s,j}$ En mol por gramo de polímero	4,29	3,76	2,59

20

#### Instrucciones generales para sintetizar los aditivos

- 25 Las soluciones acuosas de los polímeros se mezclan con las sales de catión metálico de la invención, con los compuestos aniónicos de la invención, y también, opcionalmente, con una base o ácido para ajustar el pH, con agitación. La mezcla se lleva a cabo en un reactor de vidrio con camisa de 1 l con agitador de paletas, con temperatura acondicionada a 20°C, a 300 rpm. La secuencia de la adición se indica en la Tabla 2 con un código de letra. P significa la solución acuosa del polímero, K la sal de catión metálico de la invención, al compuesto de anión de la invención, y B y S la base y ácido, respectivamente. Las cantidades siempre se basan en los contenidos de sólidos. El pH final de las soluciones o suspensiones resultantes también se indica.

- 30 Las adiciones medidas de los componentes respectivos se pueden realizar rápidamente, en otras palabras, con una tasa de dosificación en el intervalo de kg/s (por ejemplo, mediante la adición rápida de un vaso de precipitados de vidrio con una solución acuosa del componente respectivo), o los componentes respectivos se pueden dosificar lentamente mediante dosificación controlada, por medio de una bomba de perfusión, por ejemplo, en el intervalo g/h.

Tabla 2: Composición de los aditivos 1-10

No.	Polímero	Sal de Metal	Sal de compuesto de anión	Base/ácido	pH	Secuencia	Agua (% en peso)	Polímero (% en peso)	Sal de metal (% en peso)	Compuesto de anión (% en peso)	Base/ácido (% en peso)	$\frac{\sum_j z_{K,i} * n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}} \frac{\sum_j z_{A,i} * n_{A,i}}{\sum_j z_{K,i} * n_{K,i}}$	
1	lignosulfonato	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	-	10,2	PKA	87,3	6,5	4,9	1,2	-	2,44	0,25
2	Melment L10	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	11,1	PKAS	75,8	9,3	9,8	4,9	0,2	3	0,5
3	AFS	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	10,5	PKAS	69,7	15,3	9,7	4,9	0,4	3	0,5
4	AFS	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	12,0	PKAS	79,1	11,8	5	3,8	0,3	2	0,75
5	AFS	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	11,1	PKAS	74,1	11,8	10	3,8	0,3	4	0,38
6	AFS	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	10,5	PKAS	79,2	11,8	7,5	1,3	0,2	3	0,17
7	AFS	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	11,4	PKAS	77,5	7,6	7,9	2,4	4,6	3	0,5
8	AFS	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	NaOH	10,2	PKAB	68,9	12,1	13,9	3,8	1,3	3	0,5
9	AFS	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	NaOH	10,5	PKAB	77,4	12,0	7,9	1,3	1,4	2	0,25
10	AFS	Al	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	4	PKAB	69,4	11,7	17,1	0,7	1,1	4,5	0,17

**Pruebas de Aplicación**

Pruebas de mortero

5 Las pruebas de mortero utilizadas fueron pruebas de mortero estándar de acuerdo con DIN EN 1015 utilizando cemento Bernburg CEM I 42,5 R y una p/c de 0,42. La relación en peso de arena a cemento fue de 2,2 a 1. Se utilizó una mezcla de arena estándar al 70 % en peso (Normensand GmbH, D-59247 Beckum) y 30 % en peso de arena de cuarzo. Antes de la prueba en el mortero, las muestras de polímero se desespumaron utilizando 1 % en peso de fosfato de triisobutilo, en base al contenido de sólidos del polímero.

10 La dispersión se obtiene al sacudir la mesa de flujo de asentamiento, de acuerdo con el procedimiento DIN anteriormente mencionado, al levantar e impactar 15 veces. Las fuerzas de corte que se producen como resultado del golpeteo provocan una mayor propagación del mortero. El diámetro de la torta de mortero después del golpeteo se identifica como la dispersión.

Las cifras de adición reportadas se basan siempre en el contenido de sólidos de las suspensiones de polímero utilizadas, no en el contenido de polímero activo.

Tabla 3. Resultados de mortero, cemento Bernburg, p/c 0,42

Aditivo No.	Polímero base	Adición [%]	Dispersión [cm]					Delta 30-4 [cm]	Delta 60-4 [cm]
			4 min	10 min	30 min	60 min	90 min		
V1	Melment L10	0,5	28,9	27,1	24,3	21,7		-4,6	-7,2
V2	Na lignosulfonato	0,6	25,3	24,2	19,8			-5,5	
V3	AFS	0,5	26,8	25,4	22,4	20,6	19,7	-4,4	-6,2
1	Na lignosulfonato	2,5	16,5	18,2	19,8	19,7			+3,2
2	Melment L10	2,2	17,4	26,4	27,5	25,3	22,7	+10,1	+7,9
3	AFS	1,5	17,1	26	27,8	25,1	22,5	+10,7	+8,0
4	AFS	1,7	17,9	26,8	27,3	24,2	22,7	+9,4	
5	AFS	1,7	17	26,8	27,9	25	22,2	+10,9	+8,0
6	AFS	1,2	23,7	29,2	28,3	25,5	23,3	+4,6	+1,8
7	AFS	1,5	17,7	24,6	25	23,3	21,6	+7,3	+5,6
8	AFS	1,7	18,5	22,9	20			+1,5	
9	AFS	2,0	14,2	14,4	14,8			+0,6	
10	AFS	1,5	16,7	17,2	17,8	17,2	17	+1,1	+0,5

15

Pruebas de hormigón

20 Las pruebas de hormigón conducidas fueron pruebas estándar de hormigón de acuerdo con DIN EN 12350 con un contenido de cemento de 380 kg. El conjunto de curvas de calificación corresponde a la clasificación A/B 16 de acuerdo con DIN 1045-2. El cemento utilizado fue Bernburg CEM I 42,5 R, con un p/c de 0,44. Antes de la prueba en el hormigón, las muestras de polímero se desespumaron con 1 % en peso de fosfato de triisobutilo, con base en el contenido de sólidos del polímero.

Proceso de mezcla

Los agregados secos según la curva de calificación y el cemento se introducen en un mezclador forzado y se mezclan durante 10 segundos. La mezcla en el mezclador forzado se humedece a continuación con un 10 % del



agua total, y la mezcla se continúa durante otros 2 minutos. A continuación, se agrega el resto del agua y se continúa mezclando durante 1 minuto más. Finalmente, se agrega el aditivo de la invención, seguido de una nueva mezcla durante 1 minuto.

5 El valor de asentamiento es una medida del grado en el que la torta de hormigón colapsa después de que se levanta el cono metálico (diferencia de altura entre el borde superior del cono metálico y la altura de la torta de hormigón después de la eliminación de molde de metal). El flujo de asentamiento corresponde al diámetro base de la torta de hormigón después del colapso.

10 La dispersión se obtiene al sacudir el panel de flujo de asentamiento, de acuerdo con el procedimiento DIN mencionado anteriormente, al levantar e impactar 15 veces. Las fuerzas de corte que se producen como resultado del golpeteo producen una mayor dispersión del hormigón. El diámetro de la torta de hormigón después del golpeteo se identifica como la dispersión.

Las adiciones reportadas se basan en cada caso en el contenido de sólidos de las suspensiones de polímero utilizadas, no en el contenido de polímero activo.

Los resultados se resumen en la Tabla 4, dada a continuación.

15

Tabla 4: Resultados de las pruebas de concreto, cemento: Bernburg CEM I 42.5 R, p/c = 0,44

No.	Plastificante	% de Adición	% de Aire	Asentamiento en cm				Flujo de Asentamiento en cm				Dispersión en cm				Dispersión Delta		Resistencia a la compresión 24 h N/mm <sup>2</sup>
				0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min	0 min	10 min	30 min	60 min	10-0 min	30-0 min	
	Na lignosulfonato	0,65	1,40	19,0	14,5	6,5	4,0	30,0	27,0	21,0	20,0	51,0	47,0	43,0	37,0	-4,0	-8,0	3,65
	Melment L10	0,5	1,70	21,0	16,0	5,0	2,0	36,5	28,0	20,5	20,0	56,0	49,0	42,5	38,0	-7,0	-13,5	26,45
	AFS	0,55	1,60	24,0	21,5	5,0	2,0	46,0	35,0	20,5	20,0	58,5	52,5	41,5	38,0	-6,0	-17,0	25,65
1	Na lignosulfonato	2,40	1,65	1,0	1,5	5,0	5,0	20,0	20,0	20,5	20,5	36,0	38,5	41,0	40,0	+2,5	+5,0	-
2	Melment	3,40	1,25	0,0	15,0	23,0	15,0	20,0	27,0	43,0	27,5	36	50,0	56,0	45,0	+14,0	+20,0	24,0
3	AFS	1,60	1,55	1,0	4,0	22,5	16,0	20,0	20,0	38,5	28,0	36,0	42,0	55,0	45,0	+6,0	+19,0	24,6

Como los resultados de mortero y hormigón muestran, los aditivos de la invención producen retención de consistencia durante más tiempo, en general, que los aditivos que comprenden los dispersantes poliméricos sulfonados no modificados.

5 Las resistencias del hormigón después de 24 h para los polímeros de peine modificados según la invención están muy cercanos a la resistencia de la referencia no modificada. Esto demuestra la adecuabilidad sobresaliente de las preparaciones de la invención como retenedores de asentamiento con excelente desarrollo de resistencia temprana.

Los aditivos 11 a 18 se sintetizaron de acuerdo con las instrucciones generales dadas anteriormente. Su composición se resume en la Tabla 5, dada a continuación.

#### Pruebas de aplicación

10 Los aditivos se utilizaron en pruebas de mortero que fueron pruebas de mortero estándar de acuerdo con DIN EN 1015 utilizando cemento Mergelstetten CEM I 42,5 R y una p/c de 0,425. La relación en peso de arena a cemento fue de 2,2 a 1. Se utilizó una mezcla de arena estándar al 70 % en peso (Normensand GmbH, D-59247 Beckum) y 30 % en peso de arena de cuarzo. Antes de la prueba en el mortero, las muestras de polímero se desespumaron utilizando 1 % en peso de fosfato de triisobutilo, con base en el contenido de sólidos del polímero. Las pruebas se  
15 llevaron a cabo como se describió anteriormente y los resultados se dan en la Tabla 6, dada a continuación.

Tabla 5: Composición de aditivos, nos 11-18

No.	Polímero	Sal de Metal	compuesto de anión	Base/ácido	pH	Secuencia	Agua Polímero (% M)	Sal de Compuesto Base/ metal (% de anión M)	ácido (% M)	$\frac{\sum_j z_{K,j} * n_{K,j}}{\sum_j z_{S,j} * n_{S,j}}$	$\frac{\sum_j z_{A,j} * n_{A,j}}{\sum_j z_{K,j} * n_{K,j}}$
11	Clayton	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	NaOH	10,7	PKAB	77,7	7,9	1,5	2,0	0,2
12	Clayton	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	NaOH	10,7	PKAB	78,2	7,8	1,7	2,0	0,1
13	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>		PKAB	83,3	4,7	0,1	2,0	0,2
14	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	10,9	PAKS	83	4,7	0,2	2,0	0,25
15	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	10,9	PAKS	82,8	4,7	0,2	2,0	0,3
16	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	---	10,8	PAK	77,8	8,2	0	3,0	0,13
17	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	---	11,0	PAK	80,8	7,0	0	3,0	0,17
18	Clayton	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	11,0	PAKS	80,5	7,0	0,1	3,0	0,2

ES 2 663 812 T3

Tabla 6. Resultados de mortero, cemento Mergelstetten CEM I 42,5 R, p/c = 0,425

Aditivo No.	Dosificación [%]	Dispersión [cm]						
		4 min	10 min	30 min	60 min	90 min	Delta 30-4 [cm]	Delta 60-4 [cm]
11	1,03	16,5	16,9	16,6			+ 0,1	---
12	1,03	15,2	15,4	15,1			-0,1	---
13	1,2	20,5	28,8	27,7	26,3	24,8	+ 7,2	+ 4,3
14	1,2	22,6	28,1	27,9	25,6	23,2	+ 5,3	+ 0,8
15	1,2	18,2	27,6	27	24,1	22,8	+ 8,8	+ 4,6
16	1,2	29,8	27,2	26,1	23,1	21,4	-3,7	-8,4
17	1,2	21,3	26,6	25,5	22,7	20,6	+4,2	-0,7
18	1,2	19,3	25,8	26	22,2	19,9	+6,7	+0,6
19	1,3	22,8	27,4	27,1	26,2	25,1	+4,3	+2,3
20	1,8	23,9	28,8	27,8	27,7	27,6	+3,9	+3,7
21	1,4	21,2	27,2	27,8	27,8	27,7	+6,6	+6,5

## REIVINDICACIONES

1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, que comprenden una preparación coloidalmente dispersa de por lo menos una sal de un catión metálico mono- o polivalente, de por lo menos un compuesto que es capaz de liberar un anión que forma una sal de baja solubilidad con el catión metálico, y de un dispersante que comprende 70 a 100 % en peso, preferiblemente 80 a 100 % en peso, en particular 90 a 100 % en peso, del dispersante total de un dispersante sulfonado polimérico que tiene grupos aniónicos y/o anionogénicos que

se selecciona de condensados de cetona- formaldehído sulfonados, condensados de melaminasulfonato- formaldehído sulfonados, condensados de naftalenosulfonato- formaldehído, copolímeros de lignosulfonatos y sulfonados que se pueden obtener mediante copolímeroización radical y

- 10 en los que el catión metálico se selecciona de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ , y mezclas de los mismos, y en los que el catión metálico está presente en una cantidad de tal manera que se cumple la siguiente condición (a):

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \cdot n_{S,j}} < 30$$

(a)

en la que

- 15  $z_{K,i}$  es la cantidad del número de carga del catión metálico,  
 $n_{K,i}$  es el número de moles del catión metálico en peso,  
 $z_{S,j}$  es la cantidad del número de carga de los grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante polimérico,  
 $n_{S,j}$  es el número de moles de los grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante sulfonado polimérico en peso,  
 20 los índices i y j son independientes el uno del otro y son un entero mayor de 0, en el que i es el número de diferentes clases de catión metálicos y j es el número de diferentes clases de grupos aniónicos y anionogénicos presentes en el dispersante polimérico.
- 25 2. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos un catión metálico y por lo menos un anión están presentes en una cantidad calculada de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$0,1 \leq \frac{\sum_i z_{A,i} \cdot n_{A,i}}{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}} < 3 \quad (b)$$

en la que

- $z_{K,i}$  es la cantidad del número de carga del catión metálico,  
 $n_{K,i}$  es el número de moles del catión metálico en peso,  
 30  $z_{A,i}$  es el número de carga del anión en peso,  
 $n_{A,i}$  es el número de moles del anión en peso,

los índices  $i$  y  $l$  son independientes el uno del otro y son un entero mayor de 0,  $i$  es el número de diferentes clases de catión metálicos y  $l$  es el número de diferentes clases de aniones que son capaces de formar una sal de baja solubilidad con el catión metálico.

- 5 3. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el anión se selecciona de un aluminato, un fosfato y un silicato.
4. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catión se selecciona de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .
5. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente por lo menos un agente de neutralización.
- 10 6. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el agente de neutralización es una monoamina orgánica, poliamina, amoniaco o un hidróxido alcalino.
7. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un pH de 2 a 13.
8. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el dispersante sulfonado polimérico es el único dispersante o en el que el dispersante adicionalmente comprende por lo menos un dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter.
- 15 9. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el dispersante comprende 70 a 90 % en peso, preferiblemente 80 a 90 % en peso, del dispersante sulfonado polimérico y 10 a 30 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, del dispersante polimérico que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter.
- 20 10. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se puede obtener al precipitar la sal del catión metálico polivalente en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal, o que se puede obtener al dispersar una sal frescamente precipitada del catión metálico polivalente en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
- 25 11. Aditivo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que un agente de neutralización se agrega a la preparación coloidalmente dispersa.
12. Aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se puede obtener al peptizar un hidróxido y/o óxido del catión metálico polivalente con un ácido, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal del catión metálico polivalente, en el que el ácido se selecciona más particularmente de ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, un complejo hexaaquo de  $\text{Al}^{3+}$  y/o un complejo hexaaquo de  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 30 13. Proceso de preparación del aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la sal del catión metálico polivalente se precipita en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal, o
- 35 en la que una sal frescamente precipitada del catión metálico polivalente se dispersa en la presencia del dispersante sulfonado polimérico, para dar una preparación coloidalmente dispersa de la sal.
14. Uso del aditivo para composiciones de fraguado hidráulico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como un retenedor de asentamiento en mezclas de material de construcción que contiene agua que comprenden un aglutinante hidráulico.
- 40 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el aglutinante hidráulico se selecciona de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado, cemento de aluminato de calcio y aglutinantes a base de sulfato de calcio y/o mezclas de dos o más de estos componentes.
- 45 16. Mezcla de material de construcción que comprende un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y un aglutinante seleccionado de cemento (Portland), arena de escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso quemado y cemento de aluminato de calcio, y aglutinantes a base de sulfato de calcio y/o mezclas de dos o más de estos componentes.