

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 171**

51 Int. Cl.:

C04B 24/10 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2011 PCT/EP2011/002133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11134659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2011 E 11729897 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2563736**

54 Título: **Aditivo retardador del fraguado y plastificante para el hormigón**

30 Prioridad:

30.04.2010 EP 10004582

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.04.2018

73 Titular/es:

BENEO-ORAFI S.A. (50.0%)

Rue L. Maréchal 1

4360 Oreye, BE y

SÜDZUCKER AG MANNHEIM/OCHSENFURT

(50.0%)

72 Inventor/es:

BOOTEN, KARL;

HAJI BEGLI, ALIREZA y

MANN, KARL-JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 171 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 retardador del fraguado y plastificante para el hormigón

5 La invención se refiere a modificadores para el hormigón.

Los modificadores para el hormigón tales como los retardadores del fraguado son conocidos. Los ejemplos de retardadores conocidos del fraguado incluyen la sacarosa y el gluconato sódico.

10 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de proporcionar modificadores alternativos tales como retardadores del fraguado. El objetivo de la presente invención es proporcionar dichas alternativas.

15 El objetivo se cumple porque se usan la isomaltulosa y/o trehalulosa como retardadores del fraguado y/o como plastificantes en el hormigón, no habiéndose modificado químicamente la isomaltulosa ni/o la trehalulosa, por ejemplo, mediante oxidación o hidrogenación.

Una ventaja de la presente invención es que se puede obtener un efecto retardador de manera rentable.

20 Una ventaja adicional de la presente invención es que se puede lograr una combinación favorable de retardo del fraguado con la plastificación del hormigón.

25 El documento AT-B-401 647 se refiere a reguladores del fraguado para aglutinantes hidráulicos. Estos se preparan mediante un proceso de oxidación de hidratos de carbono o derivados de hidratos de carbono en el que estos se oxidan catalíticamente usando oxígeno o gases que contienen oxígeno, y se somete una corriente de los productos formados de esta manera a electrodiálisis para eliminar los ácidos carboxílicos formados. Las propiedades de estos reguladores del fraguado se pueden adaptar al retardo del fraguado y la fluidización requeridos para una aplicación particular mediante la selección de los compuestos de partida y las condiciones de reacción. Un tipo de los hidratos de carbono que pueden usarse como material de partida para el proceso de oxidación son un trisacárido tal como la trihalulosa.

30 La invención se refiere al hormigón. Como se sabe, el hormigón normalmente contiene: cemento; agua; opcionalmente, aglomerados tales como arena, grava o piedra triturada; opcionalmente, refuerzos, y opcionalmente, uno o más modificadores.

35 Algunas clases importantes de modificadores incluyen: aceleradores, para acelerar la configuración, también conocida como endurecimiento, del hormigón; retardadores del fraguado para disminuir la velocidad del fraguado del hormigón; plastificantes, que influyen en la viscosidad del hormigón recién preparado antes del endurecimiento; y otros modificadores tales como pigmentos e inhibidores de la corrosión.

40 Como se ha indicado, una clase de modificadores del hormigón es la de los retardadores. Se puede usar un retardador del fraguado en caso de que sea deseable retrasar el endurecimiento del hormigón, por ejemplo, durante el transporte o si el vertido de un lote de hormigón requiere mucho tiempo, por ejemplo, si se debe fabricar un gran elemento estructural sin interrupción. El proceso de endurecimiento del hormigón es, como se sabe, un proceso complejo que implica la reacción entre el cemento y el agua mediante el que no solo se logra el endurecimiento, sino también un efecto de unión. La función de un retardador establecido no es evitar estos efectos, sino retrasarlos. En general, el efecto de un retardador del fraguado se expresa en el tiempo que se requiere hasta iniciarse el fraguado del hormigón. Dependiendo de las circunstancias específicas de la preparación, el transporte y el uso final del hormigón, puede ser deseable tener un retardo algo más corto, o, más bien, un poco más largo, del fraguado del hormigón. En caso de que se desee un retardo algo más corto en el fraguado del hormigón, se suele escoger el gluconato sódico. Se puede lograr un retardo algo más prolongado del fraguado del hormigón usando sacarosa.

55 En la práctica, el efecto de retardo de la sacarosa, también a bajo concentraciones, suele percibirse como demasiado prolongado. Esto incluso ha conducido a daños de elementos de hormigón y, en algunos países, a la prohibición del uso de a sacarosa para ciertas aplicaciones de hormigón. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que los isómeros de sacarosa isomaltulosa, trehalulosa y las mezclas que contienen tanto isomaltulosa como trehalulosa tienen un efecto significativamente diferente en el retardo del fraguado en comparación con la sacarosa. En particular, el efecto de retardo del fraguado de la isomaltulosa, la trehalulosa y las mezclas que contienen isomaltulosa y trehalulosa es menor que el de la sacarosa.

60 Además, se ha descubierto que, sorprendentemente, se consigue un efecto plastificante mediante los modificadores de acuerdo con la invención y, además, que el efecto plastificante es más potente que el de la sacarosa, aunque la isomaltulosa y la trehalulosa son isómeros de sacarosa.

65 La isomaltulosa – nombre químico: α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 6)-D-fructofuranosa, disponible en el mercado con el nombre Palatinose[®] - y la trehalulosa – nombre químico: α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 1)-D-fructosa – son compuestos conocidos como tales. Ambos son isómeros de la sacarosa, se encuentran en la naturaleza y pueden prepararse a

escala industrial mediante la isomerización enzimática de la sacarosa en procesos que se conocen como tales. De acuerdo con la invención, la isomaltulosa y/o la trehalulosa se usan sin haber sido más modificados químicamente, por ejemplo, mediante oxidación o hidrogenación.

5 En una realización de la invención, se usa jarabe de Palatinose como retardador del fraguado y/o plastificante. El jarabe de Palatinose es un producto que se forma en un proceso enzimático para la preparación de isomaltulosa a partir de sacarosa. El jarabe de Palatinose contiene los siguientes compuestos:

- 10 i. entre el 1 % en peso y 25 % en peso de fructosa, preferentemente entre el 7 y 17 % en peso;
 ii. entre el 1 % en peso y 25 % en peso de glucosa, preferentemente entre el 5 y 15 % en peso;
 iii. entre el 15 % en peso y 60 % en peso de isomaltulosa, preferentemente entre el 20 y 45 % en peso;
 iv. entre el 10 % en peso y 60 % en peso de trehalulosa, preferentemente entre el 15 % y 40 % en peso;

15 en el que la suma de (i), (ii), (iii) e (iv) es al menos del 60 % en peso, preferentemente al menos del 70 % en peso, y los porcentajes se expresan como porcentaje en peso de materia seca del jarabe de Palatinose en su conjunto. El jarabe de Palatinose también se conoce como melaza de Palatinose; estos dos términos se consideran sinónimos.

20 En la práctica, el jarabe de Palatinose también puede contener sacarosa, en cantidades de hasta aproximadamente el 15 % en peso. Sin embargo, sorprendentemente, se descubrió que el comportamiento modificador del jarabe de Palatinose coincidía, a pesar de la presencia de sacarosa, con el de la isomaltulosa y la trehalulosa. El retardador del fraguado y/o el plastificante se usa en una cantidad comprendida entre el 0,01 y 0,5 % en peso (materia seca, basándose en la cantidad de cemento). Se encontró que en el intervalo entre el 0,01 y el 0,5 % en peso normalmente se puede encontrar un buen equilibrio entre la eficacia y el coste. Preferentemente, el retardador del fraguado y/o el plastificante se usa en una cantidad del al menos 0,02, 0,03 o incluso 0,05 % en peso; preferentemente, el retardador del fraguado y/o el plastificante se usa en una cantidad del como máximo 0,4, 0,3 o
 25 incluso 0,25 % en peso. La incorporación/mezcla real del retardador del fraguado y/o el plastificante se pueden realizar por medios conocidos para los aditivos sólidos o líquidos. Un método favorable es mezclar el retardador del fraguado y/o el plastificante con agua, seguido de la mezcla real de la mezcla de agua con cemento y posiblemente otros compuestos.

30 Sorprendentemente, se descubrió que las características específicas relacionadas con el retardo del fraguado y la plastificación de un hormigón que contiene isomaltulosa y/o trehalulosa como retardador del fraguado y/o plastificante pueden permanecer esencialmente iguales en caso de combinarse el retardador y/o plastificante de acuerdo con la invención con un modificador tradicional tal como la sacarosa. La invención también se refiere además al uso de la isomaltulosa y/o trehalulosa como retardador del fraguado y/o plastificante en hormigón, por lo
 35 que hay presente un modificador adicional tal como sacarosa o gluconato sódico. Preferentemente, la proporción en peso entre la isomaltulosa y/o la trehalulosa y el modificador adicional se encuentra entre 100:1 y 1:5, más preferentemente entre 50:1 y 1:4, o entre 10:1 y 1:3, o entre 5:1 y 1:2.

40 La invención se ilustrará por medio de los siguientes ejemplos y experimentos comparativos, sin limitarse a los mismos.

Ejemplos 1-12: Experimentos comparativos A-J

45 Se prepararon muestras de hormigón mezclando los ingredientes como se muestra en las Tablas 1 y 2. Esto se realizó poniendo el agua en un recipiente, mezclando el modificador (si lo había) bien con el agua, seguido de la mezcla de cemento o una mezcla de cemento/arena en la mezcla de agua/modificador.

50 Para la determinación del efecto plastificante, se usó la mezcla de cemento/arena; para la determinación del efecto retardador del hormigón, se usó pasta de cemento sin arena adicional. Las cantidades de modificador se dan en porcentaje de sustancia seca.

Tabla 1 – Composiciones para los ensayos de plastificación

	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5	6
Cemento	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Agua	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Arena ME 04-09	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Arena ME 01-02	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Gluconato sódico	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Sacarosa	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Isomaltulosa	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %

	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5	6
Trehalulosa	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %
Jarabe de Palatinose	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %

Leyenda de la Tabla 1

Cemento CEM I 42,5 R Milke® clásico, suministrado por HeidelbergerCement
 Arena suministrada por Quarzwerke Österreich
 Gluconato sódico EMF1240, suministrado por Jungbunzlauer
 Isomaltulosa Palatinose®, suministrada por Beneo-Palatinit
 Sacarosa, Trehalulosa suministrada por the Südzucker Group
 Jarabe de Palatinose Palatec M™, suministrado por Beneo-BBC

Tabla 2 – Composiciones para los ensayos de retardo del fraguado

	F	G	H	I	J	7	8	9	10	11	12
Cemento	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Agua	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Gluconato sódico	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Sacarosa	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Isomaltulosa	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Trehalulosa	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %	0 %	0 %
Jarabe de Palatinose	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,05 %	0,2 %

Leyenda de la Tabla 2

Véase la Tabla 1.

Determinación del efecto plastificante

5 Se determinó la difusión de una muestra de cemento bajo la influencia de su propio peso en un método basado en EN18555-2. Esto se hizo colocando un embudo sobre una placa, con el lado más ancho hacia abajo, mediante lo que se podía hacer vibrar la placa. El diámetro del embudo varió entre 7 cm (parte superior) y 10 cm (parte inferior).
 10 La altura total del embudo era de 6 cm. Se dispuso el hormigón recién mezclado en el embudo, de modo que el embudo se llenó hasta el borde con hormigón, mientras se compactaba con un pisón. Se retiró el embudo y se sacudió 15 veces la placa. Tras ello, se determinó el diámetro de la muestra de hormigón. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

Experimento comparativo/Ejemplo	Diámetro de la mezcla (cm)
A	15,5
B	18,5
C	20,5
D	16,0
E	16,5
1	17,0
2	18,0
3	17,5
4	20,0
5	16,5
6	20,0

Los resultados de la Tabla 3 muestran claramente que el efecto plastificante de acuerdo con la invención difiere significativamente del de la sacarosa (D, E), y se parece más al del gluconato sódico (B, C).

Determinación del efecto de retardo del fraguado

5 La medición del efecto de retardo del fraguado se realizó mediante un método basado en EN196-3. El inicio del fraguado se determinó a una temperatura de 30 °C. Esto se hizo mezclando el modificador (cuando lo había) en 120 g de agua. A continuación, se mezclaron 400 g de cemento en la mezcla de agua/modificador; esto marcó el inicio de la línea temporal. Se mezcló el hormigón durante un minuto, se dejó reposar durante cinco minutos y luego se mezcló de nuevo durante 15 segundos. A continuación, se dispuso el hormigón de inmediato en el recipiente de una unidad Vicat automática, y se realizaron mediciones a intervalos regulares. La rigidez inicial de las muestras era la misma. Con el tiempo, a medida que avanzaban las reacciones de endurecimiento, la penetración de la aguja Vicat, que es muy conocida por los expertos en la materia, fue disminuyendo. El inicio del fraguado del hormigón se definió en este ensayo como el momento en el que la penetración de la aguja Vicat se redujo a 36 mm. Los resultados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

Experimento comparativo/Ejemplo	Retardo del fraguado (h)
F	3,4
G	5,2
H	13,3
I	9,9
J	53,6
7	5,2
8	15,2
9	5,8
10	12,0
11	5,0
12	13,1

Los resultados de la Tabla 4 muestran claramente que el efecto de retardo del fraguado de acuerdo con la invención difiere significativamente del de la sacarosa (I, J), y se parece más al del gluconato sódico (G, H).

Ejemplos 13-16

Dado que el jarabe de Palatinose puede, y normalmente lo hace, contener una cantidad de sacarosa, se convirtió en el fin de los Ejemplos 13-16 investigar si esto podría conducir a un comportamiento del jarabe de Palatinose similar al de la sacarosa. Se seleccionaron muestras de jarabe de Palatinose que tenían contenidos de sacarosa de entre el 2 y 12 % en peso. Se realizaron ensayos relativos a la plastificación y al retardo del fraguado. Los ensayos se realizaron como se ha descrito anteriormente, con la única diferencia de que el ensayo de retardo del fraguado se realizó a 20 °C en lugar de a 30 °C. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	13	14	15	16
Contenido de sacarosa	11,1	4,9	8,5	2,6
Efecto plastificante (adición del 0,05 %) (cm)	16,0	16,0	17,0	16,5
Efecto plastificante (adición del 0,2 %) (cm)	18,0	19,0	19,5	19,0
Efecto de retardo del fraguado a 20 °C (adición del 0,05 %) (h)	5,2	5,2	5,0	5,0
Efecto de retardo del fraguado a 20 °C (adición del 0,2 %) (h)	16,8	16,5	16,8	14,6

Como es evidente a partir de los resultados de la Tabla 5, la presencia de una cierta cantidad de sacarosa en el jarabe de Palatinose no conduce a un comportamiento similar al de la sacarosa con respecto al retardo del fraguado o a la plastificación. Más bien, y sorprendentemente, el comportamiento se mantiene completamente en consonancia con el de la isomaltulosa y trehalulosa puras.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de la isomaltulosa y/o trehalulosa como retardador del fraguado y/o plastificante en hormigón, no habiéndose modificado químicamente la isomaltulosa ni/o la trehalulosa, por ejemplo, mediante oxidación o hidrogenación.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, mediante el que el retardador del fraguado y/o el plastificante es un jarabe que contiene los siguientes compuestos:
- i. entre el 1 % en peso y 25 % en peso de fructosa;
 - ii. entre el 1 % en peso y 25 % en peso de glucosa;
 - iii. entre el 15 % en peso y 60 % en peso de isomaltulosa; y
 - iv. entre el 10 % en peso y 60 % en peso de trehalulosa;
- 15 en el que la suma de (i), (ii), (iii) e (iv) es al menos del 60 % en peso, y estando los porcentajes expresados como porcentaje en peso de materia seca del jarabe en su conjunto.
- 20 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que se usa entre el 0,01 y 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad de cemento del hormigón, de isomaltulosa y/o trehalulosa o del jarabe.
- 25 4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, mediante el que se usa un retardador del fraguado o plastificante adicional, mediante el que la proporción en peso entre la isomaltulosa y/o la trehalulosa y el retardador del fraguado o plastificante adicional está comprendida entre 100:1 y 1:5.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el retardador del fraguado o el plastificante adicional es sacarosa y/o gluconato sódico.
- 30 6. Hormigón, caracterizado por que contiene entre el 0,01 y 0,5 % en peso de materia seca, basado en la cantidad de cemento del hormigón, de isomaltulosa y/o trehalulosa, no habiéndose modificado químicamente la isomaltulosa ni/o la trehalulosa, por ejemplo, mediante oxidación o hidrogenación.