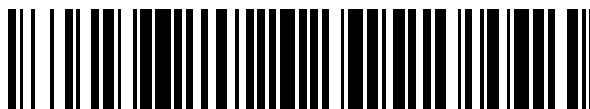


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 300**

51 Int. Cl.:

C04B 24/02 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2007** **E 07020835 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 1916227**

54 Título: **Tensioactivos acetilénicos pulverizados y composiciones que los contienen**

30 Prioridad:

26.10.2006 US 586910

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

13.11.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

HERSCHKE, LAURENT JACQUES ROBERT y
REINARTZ, ROGER WILLIAM FRANCISCUS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes

ES 2 689 300 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

Tensioactivos acetilénicos pulverizados y composiciones que los contienen

5 Base de la invención

Los tensioactivos pulverizados son usados en una variedad de aplicaciones industriales y comerciales. Los ejemplos incluyen pinturas y recubrimientos en polvo, premezclas en polvo de pigmentos, adhesivos, aditivos para el tratamiento de agua (tales como para aguas residuales y tratamiento de aguas de caldera), compuestos agroquímicos, detergentes, aplicaciones para campos petroleros, trabajo de metales, procesamiento de polímeros, moldeo por extrusión, polvos para redispersión en agua, dispersiones de polímero, procesamiento y recubrimiento de papel, aplicaciones textiles y recubrimientos en fundición. Los tensioactivos pulverizados típicos convencionales incluyen bien sea un componente individual o una mezcla de uno o más de un aceite de hidrocarburos, un polidimetilsiloxano, un etoxilato de alcohol graso, un derivado de éster de ácidos grasos, un poliglicol, y un poliéter. En algunos casos, se usa un vehículo en partículas tal como sílice, como un soporte para el componente de tensioactivo.

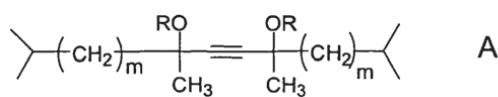
Los tensioactivos pulverizados han sido usados en una variedad de productos de material de construcción de cemento en polvo, por ejemplo mezclas secas para preparar lechadas, concretos de moldeo previo, compuestos para juntas y adhesivos, yesos sintéticos y morteros de autonivelación. En particular, han sido usados de manera creciente en formulaciones para hacer productos de cemento terminados desnudos (es decir que tienen una superficie cementosa desnuda) para elementos estructurales de construcción y también como elementos decorativos para la construcción de paneles de arquitectura, paredes de retención, pisos, azulejos, barreras contra el sonido, pavimentación y para contrapisos de autonivelación. Para muchas de estas aplicaciones, se desean formulaciones que, por mezcla con agua, suministren mezclas que tienen buenas propiedades de flujo y autonivelación, suministran una ventana de procesamiento ("tiempo abierto") suficientemente larga, para facilitar el trabajo de la mezcla, suministran adecuada eficiencia de desaireación en el largo plazo, a través del tiempo de ajuste inicial de la composición de mortero, y suministran superficies de concreto desnudo durables y atractivas.

La adición de ciertos otros componentes a mezclas de cemento, algunas veces da como resultado una variedad de efectos indeseables, que el tensioactivo pulverizado puede ayudar a superar. Sin embargo, típicamente los tensioactivos pulverizados convencionales sufren de una o más limitaciones en tales formulaciones, y así existe una necesidad por tensioactivos pulverizados que fluyan libremente, que tengan una buena combinación de propiedades para uso en cementos y otras aplicaciones.

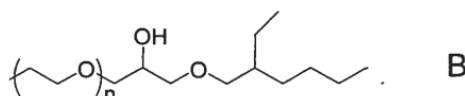
El documento WO 2004/056445 A se relaciona con una mezcla para composiciones cementosas, que suministra desaireación eficiente, estabilidad al almacenamiento en el largo plazo y buenas propiedades de flujo y autonivelación, usando tensioactivos acetilénicos etoxilados de diol.

40 Breve resumen de la invención

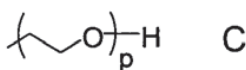
En un aspecto, la invención suministra una composición que incluye partículas de un vehículo que tiene sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)



en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B)

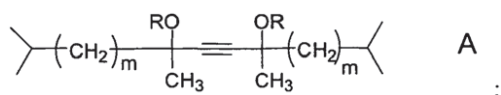


en la cual n es un entero desde 3 a 7, o m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C

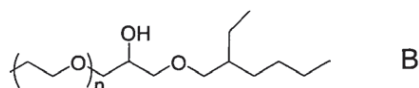


en la cual p es un entero desde 1 a 10.

En otro aspecto, la invención suministra un método para hacer una mezcla de cemento que incluye la combinación de agua, un componente cementoso en partículas, y una composición que incluye partículas de un vehículo que tienen sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)

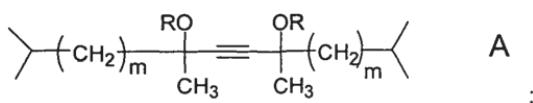


en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B)

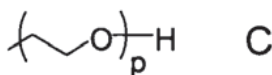


en la cual n es un entero desde 3 a 7.

En todavía otro aspecto, la invención suministra un método para hacer una mezcla de cemento que incluye la combinación de agua, un componente cementoso en partículas, y una composición que incluye partículas de un vehículo que tiene sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)



en la que m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C



en la cual p es un entero desde 1 a 10.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La figura 1 muestra el esparcimiento, autocuración y autonivelación de mezclas de mortero durante la prueba.

La figura 2 muestra la influencia de la temperatura y tiempo de almacenamiento de morteros de mezcla seca a base de aluminosilicato MFS que contienen tensioactivos pulverizados de la invención y convencionales.

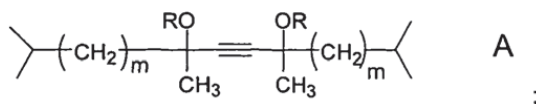
La figura 3 es una gráfica que ilustra la influencia del tiempo y temperatura de almacenamiento sobre la calidad de las superficies de morteros endurecidos de mezcla seca a base de aluminosilicato MFS, obtenidos con tensioactivos pulverizados de la invención y convencionales.

La figura 4 muestra fotografías que ilustran la calidad de la superficie de morteros de mezcla seca a base de aluminosilicato MFS obtenidos con tensioactivos pulverizados de la invención y convencionales.

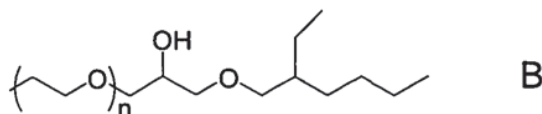
Descripción detallada de la invención

Tensioactivo pulverizado

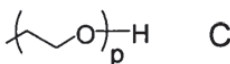
La invención suministra tensioactivos pulverizados que comprenden partículas de un vehículo que tienen sobre una superficie de ellas un compuesto de acuerdo con la estructura (A)



en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B)

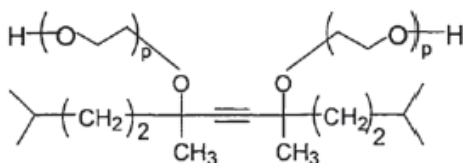


en la cual n es un entero desde 3 a 7 (típicamente, n será desde 4 a 6), o m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C

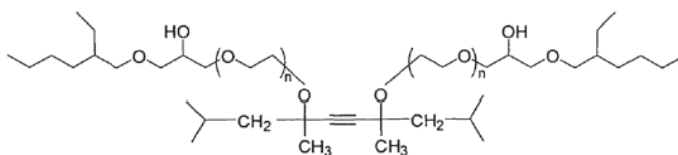


en la cual p es un entero desde 1 a 10, típicamente desde 4 a 10.

Los compuestos de acuerdo con la realización en la cual m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C están disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals de Allentown, PA bajo el nombre comercial DYNOL^{MR} 604 Surfactant, mostrados abajo.



Los compuestos de acuerdo con la realización donde m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B) están disponibles de Air Products bajo el nombre comercial SURFYNOL[®] MD-20 Molecular Defoamer, mostrados abajo.



El vehículo puede ser cualquier material en partículas, sea orgánico o inorgánico, siendo ejemplos típicos sílices y zeolitas. Típicamente es un material inorgánico, amorfo, tal como un polvo de sílice (SiO₂). En algunas realizaciones, el vehículo es un polvo amorfo de sílice monodisperso o bidisperso que fluye libremente, con un promedio de tamaño de partícula D(1,0.5) desde 5 µm a 100 µm, típicamente desde 5 µm a 25 µm, y un promedio de diámetro ponderado en volumen D(3,4) desde 10 µm a 50 µm. Típicamente, el área superficial específica o área superficial interna es por lo menos 50 m²/g, más típicamente por lo menos 100 m²/g, y aún más típicamente por lo menos 150 m²/g, como se mide por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) de sorción de N₂. Ejemplos adecuados de sílices incluyen sílice precipitada HISIL[®] 233, disponible de PPG Industries, Inc., y sílice precipitada SIPERNAT[®] 22 disponible de Degussa.

Otras sílices adecuadas incluyen sílices no formadas de consistencia elástica a sólida con estructuras de poro sueltas a compactas, donde la sílice está presente en la forma de ácidos polisilícicos altamente condensados. Tales sílices son amorfas o semicristalinas y son capaces de adsorber compuestos de acuerdo con la estructura (A), de modo que la capa exterior del material aparece sustancialmente seca. En algunas realizaciones, el soporte sólido es poroso y, en particular puede tener porosidad media a alta, como se indica por su volumen de poro o su área superficial específica. Los poros pueden estar en la forma de macroporos, mesoporos y/o microporos. También son adecuadas las zeolitas, por ejemplo zeolitas de tipo NaA y NaX.

Como vehículos pueden usarse también polvos inorgánicos tales como fosfato de calcio, carbonato de calcio, polifosfato, caolín, tiza, microtalco, y sulfato de bario. También pueden usarse como vehículos materiales coloidales, tales como suspensiones de óxido mineral (por ejemplo, óxido de zinc, óxido de aluminio, dióxido de titanio) o polvos para dispersión de polímeros, que pueden dispersarse nuevamente, que contienen poli(estirenobutadieno), polivinil alcoholes, polivinilporrolidonas, polietilenos, polipropilenos, poli(met)acrilatos, policarboxilatos, poliuretanos, derivados de celulosa y almidón.

La carga de compuesto (A) sobre el vehículo puede ser de cualquier porcentaje en peso, pero típicamente será desde 10 a 75 % en peso, y más típicamente desde 40 % en peso a 75 % en peso. Como se muestra en los ejemplos, pueden prepararse tensioactivos pulverizados de acuerdo con la invención, mediante deposición de un compuesto de estructura (A) sobre un vehículo, desde un solvente adecuado.

El tensioactivo pulverizado contiene típicamente desde 40 a 75 % en peso del compuesto de estructura (A), más típicamente desde 42 % en peso a 50 % en peso, y aún más típicamente desde 48 a 50 % en peso. Típicamente contiene desde 5 a 10 % en peso de agua. La distribución de tamaño de partícula es monodispersa, bidispersa o polidispersa, y típicamente presenta una mediana de tamaño de partícula D(1,0.5) entre 5 µm y 100 µm, más típicamente entre 5 µm y 25 µm y un promedio de diámetro ponderado en volumen D(3,4) entre 10 µm y 50 µm. D(3,4), el promedio de diámetro ponderado en volumen, también denominado el promedio de diámetro de momento ponderado en volumen, es definido en P. Bowen, J. Dispers. Sci. Technol. 23(5) (2002) 631. Es el promedio de diámetro que proviene de una estadística de distribución de tamaño de partícula, con un momento z = 3.

La fracción de volumen de polvo está típicamente desde 0.70 a 1.00, más típicamente desde 0.70 a 0.80, y la densidad aparente de polvo es típicamente de 0.3 a 0.8 g/cm³ y más típicamente de 0.45 a 0.71 g/cm³.

La densidad de polvo del tensioactivo pulverizado es típicamente desde 60 Pa.s a 200 Pa.s a 5 rpm, desde 2 Pa.s a 20 Pa.s a 50 rpm, y desde 0.5 Pa.s a 5 Pa.s a 200 rpm. Más típicamente, la viscosidad es de 68 Pa.s a 169 Pa.s a 5 rpm, de 4.5 Pa.s a 15.5 Pa.s a 50 rpm, y de 500 mPa.s a 2.2 Pa.s a 200 rpm. Por ejemplo, la viscosidad puede ser aproximadamente 124 Pa.s a 5 rpm, 11 Pa.s a 50 rpm, y 2000 mPa.s a 200 rpm. El índice tixotrópico (definido en la sección de ejemplos) puede variar desde 1 a 12, y típicamente es de aproximadamente 10. El tiempo de flujo del tensioactivo pulverizado de acuerdo con los métodos de prueba descritos en los ejemplos es típicamente menor a 3 segundos, y en algunas realizaciones es inferior a 1 segundo. La liberación de polvo es típicamente 4 o 5, de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.

Otros ingredientes

Los tensioactivos pulverizados de esta invención pueden combinarse con cualquiera de varios otros componentes, que pueden ser añadidos entonces a una mezcla seca de mortero u otras composiciones. Ejemplos de tales otros ingredientes incluyen agentes de humectación, agentes de flujo y nivelación, agentes para reducir la contracción, agentes para reducir el agua, sulfonatos de naftaleno, sulfonatos de poliestireno, fosfatos, fosfonatos, homo- o copolímeros entrecruzados de ácido acrílico y sales del mismo, sales de calcio de ácidos orgánicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, sales de ácidos alcanoicos, sulfato de aluminio, aluminio metálico, bentonita, montmorillonita, sepiolita, fibras de poliamida, fibras de polipropileno, polivinil alcohol, y homo-, co-, o terpolímeros a base de vinil acetato, ésteres maleicos, etileno, estireno, butadieno, vinil versatato, y monómeros acrílicos, agentes para atrapar aire y/o agentes para desairear, y polvos para dispersión que pueden dispersarse nuevamente, tales como polivinil acetato, polietilen-polivinil acetato, polivinil alcohol, y homo-, co-, o terpolímeros a base de vinil acetato, ésteres maleicos, etileno, estireno, butadieno, vinil versatato, y monómeros acrílicos. Otros componentes posibles incluyen fibras largas y cortas, tales como fibras de acero, vidrio, carbono, poliolefinas (PE, PP), poliéster, y poliamida. Pueden usarse también agentes para modificar la reología (aditivos de polisacáridos y que contienen celulosa, incluyendo almidón, biopolímeros tales como goma xantano) y espesantes asociativos acrílicos que hinchan en álcali (que contienen funcionalidades de celulosa y/o met(acrílico)), así como agregados finos y/o gruesos y/o agentes de relleno tales como arenas o arcillas. Pueden incluirse otros componentes inorgánicos de cemento, como yeso, escoria de alto horno, cenizas volantes, sulfato de aluminio, aluminio metálico, bentonita, montmorillonita, y sepiolita, así como colorantes, pigmentos y agentes colorantes micronizados. Otros aditivos funcionales incluyen aceleradores de fraguado y/o agentes de retardo de fraguado, repelentes contra el agua, agentes que dan carácter hidrófobo, inhibidores de corrosión, agentes ignífugos, biocidas y fungicidas.

Composiciones de cemento que emplean el tensioactivo pulverizado

El tensioactivo pulverizado de esta invención puede ser usado en cualquiera de una variedad de composiciones de cemento, en las cuales se entienden composiciones que contienen ingredientes cementosos en partículas, es decir aquellas que formarán una masa hidratada endurecida, por la adición de agua. El componente cementoso puede comprender cualquier material así conocido en la técnica, y puede incluir por ejemplo un aluminosilicato o cemento Portland (definido como cemento tipo CEM I de acuerdo con la norma europea EN 197-1). Adicionalmente a los ocho tipos de cementos portland definidos en ASTM C 150 y EN 197-1, son adecuados varios cementos hidráulicos de propósito especial, llamados "cementos compuestos hechos en planta" de los tipos: CEM II, CEM III, CEM IV y CEM V de acuerdo con la norma EN 197-1. Ejemplos de estos incluyen (i) cementos hidráulicos mezclados (hechos mediante mezcla íntima de dos o más tipos de material cementoso: cemento portland, escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, puzolanas naturales y sílice pirógena, y (ii) cementos de expansión (usados para fabricar concreto que compensa el encogimiento, que es usado (1) para compensar la reducción de volumen debida al encogimiento por secado, (2) para inducir tensión por extensión en el refuerzo, y (3) para estabilizar dimensiones de largo plazo de estructuras de concreto con tensión posterior), cementos que resisten sulfato (que contienen un elevado contenido de óxido de hierro con objeto de limitar la cantidad de aluminato tricálcico de fase mineral (C₃A) e incrementar de ese modo su resistencia al sulfato). También son adecuados cementos de geopolímero (hechos a partir de mezclas de silicatos alcalinos solubles en agua y polvos de aluminosilicato mineral, tales como metacaolín), cemento de escoria (hecho con escoria de alto horno granulada molida), y cementos de aluminato de tricalcio (hechos primariamente a partir de piedra caliza y bauxita).

Generalmente, una composición de mortero de mezcla seca contiene por lo menos un cemento hidráulico y un agente de relleno mineral inerte (caliza), agregados sólidos gruesos y finos (que contienen silicatos solubles en agua), un agente plastificante que puede redispersarse o agente reductor de agua e ingredientes adicionales tales como (pero no limitados a) sílices pirógenas, fibras de refuerzo (fibras de vidrio o de polímero), agentes conservantes y agentes que dan carácter hidrófobo, y agua.

En algunas realizaciones, la composición de cemento es una composición seca, tal como una composición "de mezcla seca" como se conoce en la técnica. Tales composiciones son composiciones en polvo, premezcladas que, por adición de cantidades adecuadas de agua, forman una pasta fluida que endurece para formar una estructura deseada.

En algunas realizaciones, las composiciones de cemento que incluyen los tensioactivos pulverizados de esta invención, están esencialmente libres de otros ciertos aditivos, por ejemplo aquellos que pueden alterar la rata de

hidratación y/o características de incorporación de aire. Tales componentes pueden incluir por ejemplo iones amonio, iones sulfato y poliorganosiloxanos (siliconas).

Aplicaciones

Los tensioactivos pulverizados de acuerdo con la invención pueden encontrar uso en un gran número de aplicaciones de producto. Los ejemplos incluyen rellenos para unión, revoques, masillas y sellantes. Otros ejemplos son pastas y estucos (para mejorar la adhesión, mejorar el tiempo abierto y mejorar la apariencia superficial), compuestos de nivelación y autonivelación, compuestos para embaldosado, guías de grosor (por ejemplo, a base de cemento y anhídrido), productos a base de yeso, tales como agentes de relleno, relleno para huecos, y guías de grosor para piso, cementos (por ejemplo, para molienda de cemento, impartir carácter hidrófobo de cemento y recubrimientos de cemento). Las aplicaciones adicionales incluyen terrazos, hormigón proyectado, lechadas, y adhesivos para azulejos. Otros ejemplos incluyen morteros, especialmente morteros de mezcla seca para albañilería, contrapisos de autonivelación (SLU) y morteros de reparación para concretos, y cualquiera de diferentes tipos de material para concreto, especialmente concretos que autocompactan.

Los tensioactivos pulverizados de esta invención suministran típicamente una combinación de control de humectación y espuma, así como estabilidad de largo plazo, cuando son incluidos en composiciones de mezcla seca de cemento. Los niveles de uso necesarios para alcanzar estos resultados son típicamente bajos, frecuentemente menores 0.05 % en peso respecto al resto de la formulación de cemento seco.

La adición de ciertos componentes a mezclas de cemento da como resultado algunas veces diferentes efectos indeseables, los cuales ayudan a superar los tensioactivos pulverizados de esta invención. Por ejemplo, en la hechura de morteros y concretos, típicamente cuanto menos agua se use, más fuerte será el mortero o concreto. Sin embargo, la reducción del contenido de agua tiende a impedir el flujo de la mezcla húmeda. Para superar esto, para mejorar el flujo puede usarse un "superplastificante". Una clase de superplastificantes incluye condensados de melamina-formaldehído modificados con sulfo. Estos incluyen sulfonatos de melamina formaldehído (MFS's) y condensados sulfonados de melamina-formaldehído (SMF's). Una limitación de tales superplastificantes es que, cuando son incluidos en composiciones de mortero de mezcla seca, la plasticidad y facilidad de trabajo inicialmente buenas que ellos suministran no son mantenidas durante el tiempo, una vez son añadidos a la composición de mortero de mezcla seca (pérdida de hundimiento), y se pierden sustancialmente por almacenamiento, por ejemplo, almacenamiento de largo plazo a temperatura elevada (28 días a 60°C) de la composición de mezcla seca de mortero o concreto. Una segunda limitación del condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfos es su tendencia a atrapar burbujas de aire en el concreto durante el proceso de mezcla de cemento. El atrapamiento no controlado de burbujas de aire puede afectar adversamente la fortaleza mecánica y la apariencia superficial del mortero de mezcla seca resultante o estructura de concreto autocompactante.

Para tratar estos y otros problemas, en morteros y cementos se han usado tensioactivos pulverizados, junto con condensados de melamina-formaldehído modificados con sulfo. Sin embargo, mientras los tensioactivos pulverizados convencionales facilitan la eliminación del aire, tienden a restar valor al buen flujo y autonivelación suministrados de otro modo por los superplastificantes de condensado de melamina-formaldehído modificados con sulfo.

Otra clase de superplastificantes, los policarboxilato éteres (PCE's), suministran muchos de los mismos beneficios que el condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfo, pero las composiciones de mezcla seca que los contienen, poseen típicamente pobre estabilidad a largo plazo a temperaturas normales y altas, frecuentemente dando como resultado una plastificación del mortero dramáticamente más pobre y un incremento en su ya elevada tendencia al atrapamiento. Una limitación adicional es su limitada habilidad de autonivelación. Un tensioactivo pulverizado tal como SURFYNOL® 104S, o un tensioactivo pulverizado, que se basa en la química de aceite mineral o silicona o química de poliéter o poliglicol, puede ser usado por ello como un "agente humectante" para ayudar a superar estas deficiencias. Otros superplastificantes cuyo desempeño puede ser mejorado con tensioactivos pulverizados incluyen sulfonatos de naftaleno formaldehído, caseína, y sulfonatos de lignina.

Sin embargo, los tensioactivos pulverizados convencionales sufren típicamente de una o más limitaciones respecto a la hechura de estructuras de cemento terminado desnudo, como se describió anteriormente. Una primera limitación de los tensioactivos pulverizados convencionales es su incapacidad para mantener elevadas fluidez y autonivelación, mientras suministran un extendido tiempo abierto del mortero.

Además, típicamente se desea que el contenido de aire en de los morteros de autonivelación sea inferior a 2 % en volumen, y óptimamente aproximadamente 1 % en volumen. Los tensioactivos pulverizados convencionales pueden ser usados para desairear la mezcla, para alcanzar este nivel de atrapamiento de aire, pero típicamente ellos son incapaces de suministrar esto a una rata relativamente uniforme, sobre el periodo de tiempo de curado inicial, a su nivel de uso recomendado de 0.15 % en peso a peso de mezcla seca. Un resultado típico de esto pueden ser efectos adversos sobre la reología del mortero y la apariencia de la superficie.

Sin desear estar atados por ninguna teoría o explicación particular, se cree que una composición de mortero fresco puede ser vista como una mezcla de dos componentes: una fase gaseosa de aire y una fase de mortero fluido. El aire está presente de modo natural en la composición de mortero, debido a su presencia en la superficie de las partículas sólidas, así como a su incorporación durante la mezcla de la composición, y las moléculas de superplastificante estabilizan este aire en la forma de burbujas en una composición de mortero fresco. La adición de tensioactivos pulverizados convencionales reduce el contenido de aire, liberando moléculas de superplastificante que pueden entonces adsorberse en grandes cantidades a las superficies de la partícula (cemento o agregados) y lubricar de ese modo más eficientemente el mortero fluido. Esto da como resultado un comportamiento visco-plástico (fluido tipo Bingham). Sin embargo, la rata de liberación de espuma no es bien controlada y rápidamente es excesiva (tal vez debido a la operación del tensioactivo por un mecanismo de incompatibilidad, más que por un mecanismo de molecular de ruptura de la espuma) y un resultado es la aparición de burbujas grandes en la superficie interfacial de aire/mortero del mortero de autonivelación. Esto crea defectos en la superficie.

El uso de tensioactivos pulverizados convencionales a niveles por debajo de 0.15 % en peso, conduce típicamente a un contenido de aire en el mortero mayor al objetivo de 2 % en volumen y da como resultado la formación de pequeños huecos, huecos de defecto no esféricos y cavidades de aire irregulares más grandes de 1 mm. Estos reducen la calidad superficial, resistencia a la intemperie, resistencia a la ruptura por congelación/descongelación, resistencia al manchado químico y máxima fuerza de compresión del mortero. Sin embargo, el aumento del nivel de tensioactivos pulverizados convencionales por encima de 0.15 % en peso, para superar estos problemas, conduce frecuentemente a valores de contenido de aire significativamente por debajo de 1 % en volumen, dando como resultado una drástica pérdida de la plasticidad y facilidad para trabajar el mortero, mientras mejora la densidad en seco y fuerza de compresión del mortero. (Es deseado un contenido de aire de 1 % en volumen +/- 0.1 % en volumen, para suministrar morteros de autonivelación que tienen buena resistencia a la ruptura por congelación-descongelación, mientras mantienen también buena fuerza de compresión mecánica.) Así, típicamente los tensioactivos pulverizados convencionales no pueden entregar un contenido de aire de 1 % en volumen y una superficie de mortero de la máxima calidad y durabilidad.

En contraste, los tensioactivos pulverizados de la presente invención tienen típicamente una duradera capacidad de desaireación, es decir mantienen una rata de desaireación relativamente constante, hasta que el mortero fluido se torna demasiado viscoso y endurece. Esto minimiza la formación de burbujas y pequeños huecos en la superficie, suministrando de ese modo una superficie de mayor calidad mientras minimiza o incluso elimina la necesidad por una costosa corrección o reparación superficial, y aumenta la durabilidad de la superficie.

Las composiciones de mezcla seca que contienen tensioactivos pulverizados convencionales tienen típicamente limitada estabilidad al almacenamiento (frecuentemente menor a 6 meses), tienen un desempeño marginal de autocurado o autonivelación, y producen estructuras que tienen calidad superficial marginal. Además, muchos tensioactivos pulverizados convencionales tienden a ser pulverulentos, y frecuentemente pierden su habilidad para fluir libremente y sus atributos de desempeño, por almacenamiento (28 días a 23°C o 50°C) y durante el periodo de procesamiento de la mezcla en seco, es decir el periodo que comienza con la adición de agua y termina con el fraguado (típicamente entre 5 min y 4 horas.) Como se verá en los siguientes ejemplos, los tensioactivos pulverizados de esta invención muestran excelente desempeño respecto a muchas de las propiedades deseadas descritas anteriormente.

Ejemplos

Preparación de tensioactivos pulverizados - método 1

En un balón de vidrio de cuello doble de 2 L, se disolvieron 500g de SURFYNOL® MD20 en 500 mL de tetrahidrofurano bajo atmósfera de gas inerte (N₂) y enfriamiento intenso y se agitaron mecánicamente a 500 rpm por 5 min. Entonces se añadieron lentamente 500g de gel de sílice en un periodo de 10 minutos y se agitó por 1 hora con objeto de crear una suspensión homogénea. Para retirar el solvente, se transfirió entonces la mezcla a un frasco de evaporación y se colocó sobre un evaporador rotativo con un baño de aceite 60°C a 170 mbar y velocidad de rotación de 150 rpm por 2 horas. Se retiraron trazas de tetrahidrofurano permitiendo que el material en torta secase durante la noche a 50°C en un horno de laboratorio. El material finamente pulverizado resultante fue entonces transferido a una botella de polipropileno de 1.5 L, para protegerlo de la humedad del ambiente.

Preparación de tensioactivos pulverizados - método 2

En un reactor Mettler HP60 de acero inoxidable con doble chaqueta, de 1.8 L con impulsor paravisc (hélice inversa), se introdujeron lentamente 300g de sílice en polvo (HISIL® 233) bajo atmósfera de gas inerte (1 atm, N₂), con una agitación de 300 rpm con una cuchilla en forma de B. Entonces, se añadieron gota a gota 300g de SURFYNOL® MD20 en un periodo de 30 min. Se agitó entonces la mezcla por 30 minutos a 20°C. Finalmente se recuperó el polvo fino y se almacenó en una botella de polipropileno de 1.5 L, para protegerlo de la adsorción de humedad atmosférica.

Caracterización de propiedad física de tensioactivo pulverizado

Se analizó la eficiencia de adsorción de tensioactivo, sea por pérdida de peso a 475°C en un horno de laboratorio por aproximadamente 2 horas, o mediante determinación del índice de adsorción de aceite. Se determinó el contenido de humedad del vehículo de sílice, mediante secado durante la noche en horno, a 110°C.

Se evaluó la distribución de tamaño de partícula con un dispositivo de dispersión de luz Malvern Mastersizer 2000 con un anexo Scirocco para polvo seco.

Se midió densidad aparente del tensioactivo pulverizado, pesando en triplicado 100 cm³ del tensioactivo pulverizado en polvo.

Se determinó la fracción de volumen de polvo, colocando 100 cm³ de tensioactivo pulverizado sobre una tabla de vibración marca TESTING (disponible de Bluhm + Feuerherdt GmbH, Berlín, Alemania) por 5 minutos a 50 Hz con una amplitud de vibración de 1.6 mm. La variación entre densidad aparente y densidad compacta suministra la fracción de volumen de polvo.

La viscosidad del polvo y fluidez libre de los productos fueron caracterizadas mediante exploración de 100 cm³ de polvo con un Helipath aguja B en un viscosímetro Brookfield a 5 rpm y a 50 rpm, y con un viscosímetro Sheen 480 a 200 rpm. El índice tixotrópico fue calculado como la relación de viscosidades a 5 rpm y 50 rpm.

La liberación de polvo fue evaluada como sigue. Se invirtió cinco veces en un periodo de 30 segundos una muestra de 50g de tensioactivo pulverizado en una botella de vidrio de laboratorio de 100 mL DURAN® con tapa rosca de polipropileno, y entonces se dejó reposar por 1 minuto. A la liberación de polvo se dio un valor subjetivo de 1 = pobre (mucho polvo) a 5 = excelente (muy poco polvo).

La fluidez libre fue evaluada mediante determinación del tiempo de flujo en segundos de 80 cm³ de material pulverizado, fluyendo desde una copa de flujo DIN de 27 mm de abertura a 40 cm de altura.

Prueba de desempeño del mortero de mezcla seca -procedimientos generales

La evaluación de desempeño de tensioactivo pulverizado empleó una muestra de 1625g de mortero recientemente preparado, hecha mediante combinación 1350g de mezcla seca de mortero tal como Floor 4150 o Floor 4310 (disponible de Maxit Deutschland GmbH de Breisach, Alemania) con 270g de agua desionizada y una cantidad seleccionada del tensioactivo pulverizado y mezcla vigorosa por 30 segundos a 180 rpm y 150 segundos a 285 rpm en un mezclador Hobart equipado con una cuchilla en forma de B. El tiempo de referencia de 0 minutos fue el tiempo en el cual se añadió el agua.

La figura 1 ilustra la metodología usada para evaluar el esparcimiento, autocurado, y autonivelación de mezclas de mortero. El desempeño de nivelación fue evaluado directamente respecto a diámetros de flujo (fuga) y longitudes de unión (afluencia) del mortero esparcido (se refiere a la escala de Longitud de Unión abajo), así como una evaluación visual global. Las longitudes B y D (longitudes de unión) suministran una medida de la capacidad de autocurado de un sistema dado de mortero. La diferencia entre las longitudes B y D, referida aquí como ΔI , suministra una indicación del desempeño de autonivelación. Un valor ΔI de 0 indica el mejor desempeño posible, es decir las longitudes de unión son las mismas. Para valores ΔI mayores a cero, puede usarse lo siguiente.

$\Delta I > 1.5$ cm indica pobre autonivelación.

ΔI desde 0.9 a 1.5 cm indica razonable autonivelación.

$\Delta I < 0.9$ cm indica buena autonivelación.

$\Delta I < 0.2$ cm indica excelente autonivelación.

Típicamente la fuga fue medida mediante una prueba de esparcimiento (Figura 1A) en la cual se depositó mortero fluido dentro de un anillo de flujo grande (diámetro = 6.8 cm, altura = 3.5 cm, volumen = 127 cm³) descansando sobre una placa de vidrio, inmediatamente después de transcurrido el tiempo de mezcla (2.25 min). Se dejó decantar y endurecer el mortero por 7.75 min, y entonces se retiró el anillo de flujo para permitir que el mortero en curado se esparciera. La fuga fue expresada como el diámetro medio de un disco dado de mortero (promedio de cuatro diámetros, separados 45° uno de otro) después de 13 minutos de endurecimiento. La exactitud de medición fue +/- 1 mm.

En la prueba de autocurado (Figura 1B), se colocaron dos anillos de prueba de diámetro 5 cm y altura 2.2 cm en una línea a una distancia de 12.5 cm uno de otro. Se llenaron los anillos con mortero a 2 minutos después de la preparación del mortero y se levantaron en diferentes tiempos: 2.5 minutos y 10 minutos. Después de 12 minutos se midieron la afluencia y las dos fugas. Dependiendo del tiempo abierto de mortero, y típicamente después de 12 minutos o 13 minutos, se evaluó el diámetro de los dos discos de mortero en endurecimiento. Se evaluaron los promedios de fuga a 2 minutos y 10 minutos de tiempo de endurecimiento, midiendo el diámetro en las cuatro

direcciones bisectrices (perpendicular). Entonces se midió el frente de interpenetración entre los dos discos de mortero, definiendo así la longitud de unión de mortero o afluencia. La exactitud de las mediciones fue ± 1 mm.

La prueba de autonivelación (Figura 1C) da una indicación de qué tan bien el producto seca, se nivela y autocura. La prueba de autonivelación da también una indicación sobre la tendencia de separación, descarga de aire así como otras propiedades de nivelación. En la prueba de autonivelación (prueba de autonivelación Air Products, referirse a la Figura 1), se colocaron tres cilindros de prueba (diámetro 2.5 cm, altura 5 cm) en una línea a una distancia de 10 cm uno de otro. Se llenaron los anillos con mortero a 6.5, 7.5 y 11.5 minutos después de la preparación del mortero y se levantaron a diferentes tiempos: 7, 8, y 12 minutos. Después de 18 minutos se midieron las longitudes de unión o afluencia (B, D) y la fuga (A, C, E). La exactitud de las mediciones fue $d_{prom} \pm 1$ mm.

El tiempo abierto fue medido como sigue. Se esparció un mortero recientemente preparado, sobre una mesa de vidrio y se realizó un corte transversal completo con un cuchillo. Usando el mortero que permaneció sobre la hoja del cuchillo como un resultado del proceso de corte, se aplicaron tres gotas de mortero a la superficie del mortero. El tiempo abierto fue definido como el tiempo al cual las gotas ya no se unieron al volumen de mortero que estaba endureciendo, sin causar defectos permanentes en la superficie.

El contenido volumétrico de aire fue determinado mediante el método de presión de acuerdo con las normas de ASTM C185-9, C231, DIN 18555-2 y EN 1015-7, sobre 850g de mortero recientemente preparado con un sistema para medir atrapamiento de aire. Se midió el contenido de aire a 13 minutos (tiempo correspondiente al esparcimiento de máximo flujo de anillo grande, refiérase a § 2.1). Se evaluó entonces la exactitud de la medida a $A_{prom} \pm 0.1$ % en volumen.

También se hizo seguimiento a cualquier distorsión de la forma circular del disco de mortero, su topología superficial (rugosidad superficial) y textura. Se usó uno de dos tipos de evaluación:

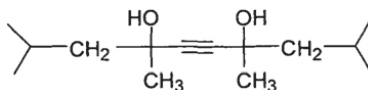
- (a) Si se usó una escala subjetiva de 1-5, entonces 5 fue atribuido a la mejor clasificación visual de apariencia superficial y 1 recordaba la apariencia más pobre (o comparable con RHOXIMAT DF 770 DD). Los defectos de superficie tomados en consideración para la evaluación de la calidad superficial y apariencia superficial fueron: (i) rugosidad de la superficie, (ii) rupturas, (iii) manchas blancas, (iv) huecos pequeños, (v) anillos y halos de cambio de densidad.
- (b) De modo alternativo, si se reportaron valores dWS y dP (expresados en número por centímetro cuadrado), estos fueron obtenidos contando el número de manchas blancas y pequeños huecos respectivamente, sobre los discos de mortero endurecido.

La estabilidad de largo plazo de tensioactivos pulverizados fue evaluada almacenando 500g de mortero de mezcla seca (la misma composición de mortero de mezcla seca usada para las pruebas de flujo) que contenía 0.1 % en peso del tensioactivo pulverizado, en un horno de laboratorio por 28 días a 20°C, 40°C at 60°C a una humedad relativa de 65%, y entonces midiendo los cambios en parámetros de desempeño tales como flujo, autonivelación, tiempo abierto, contenido de aire y apariencia de la superficie del mortero.

Abajo se listan los productos comerciales mencionados en los ejemplos, con una identificación de su fuente.

RHOXIMAT® DF 770 DD, disponible de Rhodia PPMC, Paris, Francia

Tensioactivo SURFYNOL® 104S, disponible de Air Products and Chemicals, Allentown, PA. Este producto es un tensioactivo pulverizado que incorpora tensioactivo SURFYNOL® 104, cuya estructura se muestra abajo, sobre un soporte de sílice.



Eliminador molecular de espuma SURFYNOL® MD-20, disponible de Air Products and Chemicals, Allentown, PA

Tensioactivo DYNOL™ 604, disponible de Air Products and Chemicals, Allentown, PA

SILIPUR® RE 2971, disponible de Aqualon, Hercules Incorporated, Rijswijk, los Países Bajos

Sílice precipitada HISIL® 233, disponible de PPG Industries, Inc.

Sílice SIPERNAT® 22 precipitada, disponible de Degussa AG.

Antiespumante en polvo DC 2-4248S, disponible de Dow Corning Corp., Midland, MI

AGITAN® P803, P804, y P823 disponible de Muenzig Chemie GmbH, Alemania

FOAMASTER® PD 01, disponible de Cognis Corp., Cincinnati, OH

- 5 En los siguientes ejemplos, un sufijo "S" después del nombre de un tensioactivo, por ejemplo MD20S, se refiere a la molécula indicada de tensioactivo soportada sobre un vehículo de sílice.

Ejemplo 1 - habilidad para fluir libremente y liberación de polvo de tensioactivos pulverizados

- 10 La tabla 1 muestra las composiciones y las características de flujo y producción de polvo de tensioactivos pulverizados de la invención (aquellos etiquetados MD20 y D604), comparadas con tensioactivos pulverizados convencionales. Los valores fueron todos promedios de tres mediciones. Los datos indican que los tensioactivos pulverizados de la invención exhibieron excelentes tiempos de flujo (menores a 3 segundos) y muy buena liberación de polvo (por lo menos 3.5, y tan alta como 5). En particular, DYNOL™ 604 adsorbido sobre SIPERNAT® 22 (lote 2) y SURFYNOL® MD20 adsorbido sobre HISIL® 233 tuvieron excelente comportamiento de flujo libre comparados con SURFYNOL® 104 sobre sílice o FOAMASTER PD01, así como reducida liberación de polvo (valores de 3.5-5) comparados con AGITAN P823 o SILIPUR RE 2971.

Tabla 1

Composición			Flujo libre	Liberación de polvo
Sustancia activa/vehículo	Química genérica de sustancias activas	Carga sobre el vehículo [peso/peso]	[seg] ¹	1-5 escala ²
MD20/Sipemat 22	diol acetilénico etoxilado	50/50	2.5	5
D604/Sipemat 22 lote 2	diol acetilénico etoxilado	50/50	2	5
S104S	diol acetilénico	42.5/57.5	12	3
MD20/HiSil 233	diol acetilénico etoxilado	50/50	2.5	3.5
D604/HiSil 233	diol acetilénico etoxilado	50/50	1.5	3.5
D604/Sipemat 22	diol acetilénico etoxilado	65/35	1.5	5
DC 2-4248S	polidimetilsiloxano	50/50	1.5	4
Rhoximat 770 DD	este de hidrocarburo alifático, funcionalidad éster, y poliéter o poliglicol	57/43	3	4
Foamaster PD 01	mezcla de secreto comercial	65/35	20	4
Silipur RE 2971	poliglicol	-	25	1
Agitan P803	mezcla de hidrocarburos líquidos y poliglicoles	70/30	20	3
Agitan P804	polisiloxano	66/34	6	2
Agitan P823	mezcla de hidrocarburos líquidos y poliglicoles	51/49	2.5	2
[1] método de copa de flujo: <3seg. = excelente, >10 seg. = pobre				
[2] escala de liberación de polvo: 5 = buena, 1 = pobre				

- 20 Ejemplo 2 -mejora simultánea de fuga y autonivelación en un mortero de base seca SLU a base de formaldehído

- 25 La Tabla 2 muestra los resultados de pruebas de mortero de mezcla seca de autonivelación usando un tensioactivo pulverizado de la presente invención (MD20S), comparados con un tensioactivo pulverizado (S104S) convencional y un blanco (sin tensioactivo). Se hallaron aumentos significativos en el desempeño de intervalo de fuga, intervalo de afluencia y autonivelación con el tensioactivo pulverizado de la invención, comparado con mortero sin tensioactivo pulverizado y comparado con un tensioactivo pulverizado S104S convencional, a una baja relación de agua a

mezcla seca (0.2:1). La corrida "blanco" usó S104S a un nivel de 0.1 % en peso para mejorar la humectación, la corrida "S104S" usó S104S a un nivel de 0.2 % en peso, y la corrida "MD20S lote 1" usó 0.1 % en peso de aquel tensioactivo más 0.1 % en peso de S104S.

5

Tabla 2

Tabla 2											
Prueba				Prueba de autonivelación						Prueba de flujo	
Propiedad	Afluencia				Autonivelación		Fuga				Fuga
Parámetro		B [cm]	D [cm]		ΔI [cm]		C [cm]	A [cm]	E [cm]		Prom. [cm]
Tiempo de endurecimiento		18 min	18 min		18 min		7 min	8 min	12 min		10 min
Blanco		6.6	6.4		0.2		11.0	11.0	11.0		23
S104S		6.9	6.8		0.1		11.4	11.3	11.2		22.0
MD20S lote 1		7.5	7.5		0		11.5	11.8	11.8		24.2

La Tabla 2 muestra una mejora de la fuga de 2.2 cm y un aumento de la afluencia de 0.6 cm cuando se usó MD20S, comparado con una mezcla seca que contenía un tensioactivo pulverizado convencional (S104S). Además, ilustra la excelente capacidad de autonivelación de MD20S ($\Delta I=0$) comparada con S104S, incluso en casos donde la fuga aumentó en 0.5 cm o más. (Véanse valores de fuga de autonivelación A, C y E en Tabla 2).

10

Ejemplo 3 - mejora de la estabilidad de largo plazo, fuga y apariencia de la superficie de un mortero de mezcla seca SLU a base de MFS aluminosilicato que contiene un agente humectante

15

La Tabla 3 resume los beneficios de desempeño, una mejorada fuga, una dependencia reducida de la rata de fuga del tiempo de endurecimiento y una mayor calidad superficial (segregación, rugosidad, rupturas, burbujas, limitadas), suministrados por tensioactivos pulverizados de la invención por almacenamiento de largo plazo (28 días) a elevada temperatura, de un mortero de mezcla seca a base de MFS aluminosilicato de fraguado rápido, para contrapisos de autonivelación. Se muestran también resultados para tensioactivos pulverizados convencionales. Todas las corridas en la Tabla 3 incluyeron una pequeña cantidad de S104S para mejorar la humectación. Los tensioactivos pulverizados listados en la Tabla 3 fueron usados a un nivel de 0.1 % en peso. (Así, el nivel total de S104S para las corridas etiquetadas "S104S" fue algo mayor que 0.1 % en peso.)

20

Tabla 3

Mortero de mezcla seca a base de MFS	DESEMPEÑO			
	Fuga [cm]		Apariencia de la superficie (5: mejor -1: pobre)	Condiciones de almacenamiento (tiempo, temperatura)
Tensioactivo pulverizado	2 min	10 min		
Ninguno (blanco)	14.5	13.1	1.4	1 día, 23°C
S104S	14.5	13.1	1.4	1 día, 23°C
Rhoximat DF 770DD	15.5	15.0	2.85	1 día, 23°C
Silipur RE 2971	15.2	14.3	3.6	1 día, 23°C
MD20S (HiSil 233)	15.5	15.0	4.3	1 día, 23°C
D604S (HiSil 233)	16.3	15.6	3.6	1 día, 23°C
D604S (Sipernat 22)	16.2	15.7	3.6	1 día, 23°C
Ninguno (blanco) 14.2	14.2	13.9	1.4	28 días, 23°C
S104S	14.2	13.9	1.4	28 días, 23°C
Rhoximat DF 770DD	15.5	15.1	2.85	28 días, 23°C
Silipur RE 2971	15.2	14.4	2.85	28 días, 23°C
MD20S (HiSil 233)	15.7	15.7		

Mortero de mezcla seca a base de MFS	DESEMPEÑO			
	Fuga [cm]		Apariencia de la superficie (5: mejor -1: pobre)	Condiciones de almacenamiento (tiempo, temperatura)
Tensioactivo pulverizado	2 min	10 min		
D604S (HiSil 233)	15.7	15.7	3.5	28 días, 23°C
D604S (Sipemat 22)	15.8	15.3	3.6	28 días, 23°C
Ninguno (blanco)	14.1	13.4	1.4	28 días, 60°C
S104S	14.1	13.4	1.4	28 días, 60°C
Rhoximat DF 770DD	13.8	13.5	2.9	28 días, 60°C
Silipur RE 2971	14.8	14.1	3.6	28 días, 60°C
MD20S (HiSil 233)	15.3	14.5	5	28 días, 60°C
D604S (HiSil 233)	14.9	14.9	3.6	28 días, 60°C
D604S (Sipemat 22)	15.5	14.9	3.9	28 días, 60°C

Como se ve en la Tabla 3, los tensioactivos pulverizados de la invención suministraron mejorada estabilidad de largo plazo (28 días, 20-60°C). En general, a 28 días de almacenamiento a 20-60°C, los morteros de mezcla seca que contenían 0.1 % en peso de tensioactivo pulverizado convencional mostraron un deterioro en la eficacia respecto a fuga y calidad de la superficie. A la misma carga de 0.1 % en peso, los tensioactivos pulverizados de esta invención no sufrieron significativa pérdida de eficacia de un mortero de mezcla seca por almacenamiento durante 28 días a 20-60°C. Por ejemplo, almacenamiento a 60°C, MD20S (HiSil 233) mantuvo una fuga de 15.3 cm y 14.5 cm después de un tiempo de hidratación de 2 min y 10 minutos, respectivamente, mientras Surfynol 104S o RHOXIMAT DF 770 DD desplegaron una reducida fuga de 13.8 cm después de un tiempo de hidratación de 2 minutos, realmente inferior al valor de 14.1 cm obtenido con el blanco.

Los datos de la Tabla 3 son mostrados en gráfica en las Figuras 2 y 3, que representan la mejora de flujo y mejora en la calidad de la superficie suministrada por tensioactivos de la invención (MD20S y las dos muestras D604S que tienen la composición mostrada en la Tabla 1) en comparación con tensioactivos convencionales bajo el efecto de un prolongado tiempo de almacenamiento (28 días) y modulación de temperatura (23°C, 60°C). La Figura 2 muestra la influencia de tiempo y temperatura de almacenamiento sobre la fuga de morteros de mezcla seca a base de MFS aluminosilicato que contienen tensioactivos pulverizados de la invención y convencionales. La Figura 3 es una gráfica que ilustra la influencia del tiempo y temperatura de almacenamiento sobre la calidad de la superficie de morteros de mezcla seca a base de MFS aluminosilicato endurecidos, obtenidos tensioactivos pulverizados de la invención y convencionales.

La Figura 4 muestra fotografías que ilustran la mejora de la calidad de la superficie de un mortero de mezcla seca a base de MFS aluminosilicato, suministrada por un tensioactivo pulverizado de esta invención (MD20S, el cual es MD20 sobre HISIL® 233) en comparación con materiales convencionales después de 2 min. y 10 min. de endurecimiento a granel. Las flechas blancas indican defectos, y puede verse que el mortero que contiene MD20S tuvo menos defectos que otros morteros.

Ejemplo 4 -mejora de flujo y autonivelación, rata de desaireación y apariencia de la superficie de un mortero de mezcla seca SLU a base de PCE aluminosilicato, que contiene un agente humectante a nivel de uso reducido de tensioactivo pulverizado.

La Tabla 4 muestra pruebas de autonivelación de mortero de mezcla seca usando los tensioactivos pulverizados de la presente invención, en comparación con dos tensioactivos pulverizados convencionales en un mortero de mezcla seca SLU a base de PCE. Todas las formulaciones en la Tabla también incluyeron SURFYNOL® 104S, el cual fue usado a 0.1 % en peso en todas las formulaciones, para mejorar la humectación (excepto para Control 2, donde el nivel fue 0.25%).

Tabla 4

Tensioactivo pulverizado	Nivel de uso	Prueba de flujo		Prueba de autonivelación			tiempo abierto	Densidad del mortero seco	Cinética de desaireación		Densidad de defectos en la superficie
		Fuga		Fuga	Fuga	Afluencia			Contenido de aire		
		13 min	2 min	10min	12 min	OT	5 min			13 min	
	[% en peso/mezcla seca]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[min]	[g/cm3]	[%vol]	[%vol]	[defectos /cm²]	
Ninguno (Control 1)	-	20.6	13.7	13.3	6.7	11:30	1.847	4.80	3.70	3.3862	
Ninguno (Control 2)	-	20.6	13.7	13.3	6.7	11:30	1.847	4.80	3.70	3.3855	
Slipur RE 2971	0.15	21.1	14.5	13.9	9.8	12:30	1.837	1.35	1.45	1.35	
	0.10	21.2	14.5	13.8	8.8	12:00	1.776	1.15	1.25	1.53	
	0.075	21.3	14.9	14.3	9.0	12:00	1.967	1.55	1.30	2.10	
	0.05	21.3	14.8	14.1	8.9	11:30	2.011	1.90	1.90	2.76	
	0.025	21.1	14.3	13.9	8.8	11:30	1.874	2.15	2.10	2.89	
MD20S	0.15	22.0	15.2	14.6	9.5	11:30	1.913	1.35	1.15	0.44	
	0.10	21.8	15.2	14.5	8.8	11:30	2.003	1.20	0.95	0.39	
	0.075	21.7	15.7	15.0	9.7	12:00	2.013	1.10	1.10	0.25	
	0.05	21.7	15.6	14.7	9.5	12:00	2.019	1.20	1.05	0.17	
	0.025	21.7	15.2	14.2	7.5	12:30	1.978	1.15	1.20	0.60	
D604S	0.15	22.6	15.8	15.3	9.2	11:30	1.941	1.40	1.30	0.63	
	0.10	22.6	15.2	14.7	9.5	11:30	1.908	1.25	1.35	0.41	
	0.075	22.2	15.2	14.7	9.3	11:30	1.972	1.30	1.35	0.64	
	0.05	22.1	15.2	14.7	9.4	12:00	1.946	1.85	1.45	0.63	
	0.025	21.8	15.1	14.7	9.5	12:30	1.875	2.15	1.75	0.64	

El reducido contenido de aire del mortero fue logrado mediante los tensioactivos pulverizados de la invención. A un nivel estándar de uso de 0.1 % en peso de tensioactivo pulverizado por peso de mezcla seca de mortero, los tensioactivos pulverizados de la invención redujeron el contenido de aire a 0.95 % en volumen, comparado con 1.2 % en volumen para tensioactivos pulverizados convencionales, en presencia de agente humectante en la composición de mortero de mezcla seca. En ausencia de agente humectante en la composición de mortero de mezcla seca, los tensioactivos pulverizados de la invención redujeron el contenido de aire a 1.0-1.5 % en volumen, comparado con 1.1-1.6 para tensioactivos pulverizados convencionales.

Como puede verse en la Tabla 4, los tensioactivos pulverizados de la presente invención (MD20S y D604S) suministran mejorado desempeño a niveles de uso reducidos, incluso por debajo de 0.15 % en peso de nivel de carga, en el sistema de mortero de mezcla seca del Ejemplo 2. En efecto, de la Tabla 4 puede verse que los tensioactivos pulverizados de la presente invención tuvieron una fuga 0.4 cm a 0.8 cm mayor que SILIPUR RE 2971 a sólo 1/3 del 0.15 % en peso de nivel de uso recomendado para SILIPUR, y todavía suministran excelente desaireación de 1.05 % en volumen mientras todavía mantienen buen tiempo abierto. Ellos suministran también un mortero altamente durable (como se indica por una densidad por encima de 2 g/cm³) con mejor apariencia de superficie, con una densidad de defectos en superficie reducida desde 3.39 defectos/cm² a 0.17 defectos/cm². A nivel estándar de uso de 0.1 % en peso de tensioactivo pulverizado a peso de mezcla seca para mortero, la densidad de defectos en superficie fue reducida en aproximadamente 75%, es decir desde 1.53 defectos/cm² (para tensioactivos pulverizados convencionales) a 0.39 defectos/cm² (para los tensioactivos pulverizados de la invención). A un nivel de uso de 0.05 % en peso, el cual representa un descenso de tres veces comparado con niveles de uso convencional, la densidad de defectos en superficie fue reducida en 94% y 77%; es decir, desde un valor de 2.76 defectos/cm² o más (tensioactivo pulverizado convencional SILIPUR RE 2971) a 0.17 y 0.63 defectos/cm² para los tensioactivos pulverizados de la invención MD20S y D604S, respectivamente.

A un nivel estándar de uso de 0.15 % en peso, la fuga de autonivelación a 10 minutos mejoró significativamente (en 2.0 cm y 0.7 cm) para D604S y MD20S, respectivamente, comparada con un tensioactivo pulverizado convencional (SILIPUR RE 2971).

Incluso a un nivel de uso reducido, los tensioactivos pulverizados de acuerdo con la invención superaron a los tensioactivos pulverizados convencionales a niveles usados típicamente (es decir niveles mucho mayores) en desempeño de fuga de prueba de flujo. Por ejemplo, 0.025 % en peso sobre peso de mezcla seca, de D604S y MD20S dieron fugas de 21.8 y 21.7 cm respectivamente, vs. sólo 21.1 para SILIPUR RE 2971 a un nivel de uso mucho mayor (0.15 % en peso).

Ejemplo 5 -mejora de estabilidad de largo plazo y flujo & autonivelación de un mortero de mezcla seca SLU Portland a base de PCE sin un agente humectante

La Tabla 5 muestra una comparación de la estabilidad de largo plazo, respecto a flujo y nivelación, de morteros de mezcla seca a base de PCE Portland de alta durabilidad, para contrapisos de autonivelación usando los tensioactivos pulverizados de la presente invención, en comparación con dos tensioactivos pulverizados convencionales (S104S y un alcohol graso alcoxilado). Los S104S, MD20S, y D604S usaron todos HISIL 233 como el vehículo, y se usó en cada mezcla seca un 0.1 % en peso de nivel de carga del tensioactivo pulverizado. Las corridas en la Tabla 5 no incluyeron ningún otro tensioactivo.

Tabla 5

Tensioactivo pulverizado	Fuga			Afluencia			Autonivelación	Almacenamiento
	A[cm] 7 min	C[cm] 8 min	E[cm] 12 min	B[cm] 18 min	D[cm] 18 min	Prom. [cm] 18 min	Δl[cm] 18 min	días/°C
Ninguno (Blanco)	11.1	10.9	10.8	6.9	6.0	6.5	0.9	0/23
Alcohol graso alcoxilado	11.4	11.5	11.6	7.9	7.3	7.6	0.6	0/23
S104S	11.4	11.5	11.6	8.2	7.1	7.7	1.1	0/23
MD20S lote 1	12.5	12.9	13.0	9.9	8.6	9.3	1.3	0/23
MD20S lote 2	12.6	12.5	12.9	9.1	9.1	9.1	0.0	0/23
D604S lote 1	12.3	12.4	12.5	8.8	8.4	8.6	0.4	0/23

Tensioactivo pulverizado	Fuga			Afluencia			Autonivelación	Almacenamiento
	A[cm] 7 min	C[cm] 8 min	E[cm] 12 min	B[cm] 18 min	D[cm] 18 min	Prom. [cm] 18 min	Δl[cm] 18 min	días/°C
Ninguno (Blanco)	11.2	11.1	11.2	7.1	7.3	7.2	0.2	7/40
Alcohol graso alcoxilado S104S	11.4	11.6	11.6	7.1	6.1	6.6	1.0	7/40
MD20S lote 1	11.4	11.4	11.5	7.4	7.0	7.2	0.4	7/40
MD20S lote 2	12.5	12.5	12.9	9.0	9.7	9.4	0.7	7/40
D604S lote 1	12.4	12.4	12.6	8.5	8.9	8.7	0.4	7/40
	12.2	12.2	12.3	7.8	8.8	8.3	1.0	7/40
Ninguno (Blanco)	11.0	10.9	10.9	6.5	6.0	6.3	0.5	28/40
Alcohol graso alcoxilado S104S	10.7	10.7	10.7	5.4	5.7	5.6	0.3	28/40
MD20S lote 1	11.4	11.4	11.3	7.2	7.0	7.1	0.2	28/40
MD20S lote 2	11.7	12.0	12.2	8.0	8.2	8.1	0.2	28/40
D604S lote 1	12.0	12.1	12.3	7.5	8.4	8.0	0.9	28/40
	12.3	12.5	12.5	8.8	8.3	8.6	0.5	28/40

Lote 1 de MD20S fue un lote de laboratorio de 1000 gramos, y Lote 2 fue un lote a escala piloto de 25 kg. Como puede verse, se obtuvieron resultados similares independientemente de la diferencia en la escala de las preparaciones.

5 Como puede verse en la tabla, los tensioactivos pulverizados de acuerdo con la invención mostraron mejoradas fuga y afluencia, excelente autonivelación, y elevada estabilidad de desempeño por almacenamiento de largo plazo (28 días) a temperatura ambiente (23°C) y elevada (40°C). Por ejemplo, después de 28 días de almacenamiento a 40°C, D604S suministró un incremento de fuga de 1.8 cm y un incremento promedio de afluencia de 3.0 cm, comparado con un alcohol graso alcoxilado, y un incremento de fuga de 1.2 cm e incremento de afluencia de 1.5 cm en comparación con S104S. Esta mejora del flujo es consistente con una mejor estabilidad de largo plazo a 40°C, que la vista con los tensioactivos pulverizados convencionales.

15 Ejemplo 6 -mejora de flujo y autonivelación, tiempo abierto, rata de desaireación, densidad de mortero seco y apariencia de superficie de un mortero de mezcla seca SLU Portland a base de PCE a bajos niveles de uso de tensioactivo pulverizado.

20 La Tabla 6 muestra comparación de los resultados de usar dos tensioactivos pulverizados de acuerdo con la invención (MD20S y D604S) contra un tensioactivo pulverizado convencional (S104S), respecto a propiedades claves de aplicación de un mortero de mezcla seca SLU Portland que incluye un superplastificante de PCE. Todos los tensioactivos pulverizados usaron HISIL® 233 como el vehículo. Las corridas en la Tabla 6 no incluyeron ningún otro tensioactivo.

Tabla 6

Tensioactivo pulverizado	Nivel de uso [% en peso]		Fuga [cm]	Tiempo abierto [min]	Cinética de desaireación/ Contenido de aire [% en volumen]		Densidad de mortero seco [g/cm ³]	Densidad de defectos en la superficie [defectos /cm ²]
			[13 min]		5 min	13 min		
S104S	0.2		23.90	19.50	1.50	1.30	1.554	1.598
S104S	0.1		23.83	20.50	1.40	1.50	1.945	1.197
S104S	0.05		23.53	20.50	1.30	1.20	1.999	0.976
S104S	0.025		23.43	18.50	1.40	1.15	2.023	0.863
MD20S	0.2		25.20	24.00	1.50	1.05	2.117	0.205
MD20S	0.1		25.00	23.50	1.10	0.95	2.120	0.197
MD20S	0.05		24.85	23.00	1.05	0.80	2.127	0.108

Tensioactivo pulverizado	Nivel de uso [% en peso]		Fuga [cm]	Tiempo abierto [min]	Cinética de desaireación/ Contenido de aire [% en volumen]		Densidad de mortero seco [g/cm ³]	Densidad de defectos en la superficie [defectos /cm ²]
			[13 min]		5 min	13 min		
MD20S	0.025		24.80	18.00	0.95	0.75	2.133	0.048
D604S	0.2		24.60	21.50	1.20	1.25	1.648	1.556
D604S	0.1		24.43	21.50	1.15	1.20	1.875	0.675
D604S	0.05		24.30	21.50	1.10	1.10	2.009	0.323
D604S	0.025		23.87	21.00	1.00	1.10	2.075	0.191

- 5 Como puede verse en la Tabla 6, los tensioactivos pulverizados de la invención suministraron flujo y autonivelación mejorados, y superior tiempo abierto. También suministraron efectividad duradera de desaireación, como se indica por el hecho de que fueron capaces de continuar la desaireación durante por lo menos 13 minutos después de completar la mezcla, lo cual corresponde al tiempo abierto del mortero de mezcla seca SLU sin tensioactivo pulverizado. Esto puede ser visto más claramente a niveles de uso reducidos, por ejemplo a 0.025 % en peso, donde se obtuvo mejorada apariencia de la superficie, comparada con cantidades iguales del tensioactivo pulverizado convencional S104S, mientras mantuvo todavía buena cinética de desaireación y valores de fuga.
- 10 La Tabla 7 muestra una comparación de la dependencia de propiedades claves de aplicación de un mortero de mezcla seca SLU, sobre el nivel de uso de tensioactivos pulverizados de la invención, comparado con tensioactivos pulverizados convencionales. Ninguna de las corridas en la Tabla 7 incluyó un tensioactivo adicional.

Tabla 7

Tensioactivo pulverizado	Nivel de uso [% en peso]	Prueba de flujo		Prueba de autonivelación					Tiempo abierto [min]	Des-aireación		Apariencia de la superficie	
		Fuga	[cm] 13 min	Fuga	Afluencia	Autoni- velación	Contenido de aire	[% vol]					
[cm] 7 min		[cm] 8 min		[cm] 12 min		Prom. (cm)	ΔI [cm]						
A	B	C	D	E									
No Add	0	21.2	11.1	10.9	10.8	6.9	6.0	6.5	0.9	13.0	1.5	1.5	4
Rhoximat 770DD	0.03	24.0	11.5	11.7	11.5	8.0	8.0	8.0	0.0	19.5	1.1	1.3	1.5
Rhoximat 770DD	0.1	23.8	11.9	11.9	12.0	8.1	7.8	8.0	0.3	20.5	1.0	1.1	2
Silipur RE 2971	0.03	24.0	11.4	11.2	11.3	8.0	6.8	7.4	1.2	20.5	1.4	1.2	3.5
Silipur RE 2971	0.1	24.0	11.4	11.6	11.4	7.2	7.0	7.1	0.2	20.5	1.2	1.2	3.5
S104S	0.03	23.4	11.7	11.4	11.4	7.5	7.3	7.4	0.2	18.5	1.4	1.1	2.5
S104S	0.1	23.8	11.4	11.7	11.7	7.3	7.9	7.6	0.6	20.5	1.4	1.6	2
Agitan P803	0.03	23.6	11.1	11.5	11.4	7.3	7.3	7.3	0.0	20.5	1.1	1.1	1
Agitan P803	0.1	23.9	11.5	11.5	11.5	7.4	7.5	7.5	0.1	19.5	1.4	1.3	1
Agitan P804	0.03	23.9	11.4	11.5	11.3	7.7	6.3	7.0	1.4	19.5	1.1	1.4	1
Agitan P804	0.1	23.8	11.5	11.5	11.5	7.9	7.1	7.5	0.8	21.5	1.1	1.3	1.5
Agitan P823	0.03	23.7	11.3	11.3	11.3	6.6	7.0	6.8	0.4	19.5	1.2	1.1	1
Agitan P823	0.1	23.4	11.5	11.6	11.6	7.1	7.4	7.3	0.3	21.5	1.3	1.1	2
DC 2-4248S	0.03	24.1	11.5	11.4	11.4	7.1	6.6	6.9	0.5	19.5	1.3	1.3	3
DC 2-4248S	0.1	23.9	11.8	11.7	11.8	8.2	7.8	8.0	0.4	20.5	1.4	1.4	2.5
Foamaster PD 01	0.03	23.9	11.6	11.7	11.9	7.7	8.5	8.1	0.8	21.5	1.9	1.4	3
Foamaster PD 01	0.1	24.2	11.7	11.7	11.8	7.5	9.0	8.3	1.5	23.5	1.5	1.35	2.5
D604S	0.03	23.9	11.7	11.7	12.1	8.2	8.2	8.2	0.0	21.5	1.0	1.1	4
D604S	0.1	24.4	12.2	12.2	12.5	8.5	7.9	8.2	0.6	21.5	1.0	1.2	3.5
MD20S	0.03	24.8	12.0	11.9	12.2	8.1	8.3	8.2	0.2	18.5	1.1	1.2	4
MD20S	0.1	25.0	12.1	12.2	12.4	8.1	8.3	8.2	0.2	25.2	1.4	1.5	4

Como puede verse en la Tabla 7, a un nivel de uso de 0.03 % en peso los tensioactivos pulverizados de la presente invención suministran simultáneamente una elevada capacidad de esparcimiento del mortero (fuga en la prueba de flujo > 23.9 cm), aumento en la afluencia (> 8.1 cm) y autonivelación ΔI de máximo 0.2 cm, y una elevada calidad de superficie (4 en la escala 1-5, 5 siendo excelente), mientras se mantiene un bajo contenido de aire (1.2 % en volumen después de 13 min) en un mortero de mezcla seca SLU recientemente preparado. Esta combinación de propiedades no fue igualada por los tensioactivos pulverizados convencionales mostrados anteriormente.

Los tensioactivos pulverizados de la invención suministraron mejora simultánea del comportamiento de autonivelación (ΔI) y afluencia. A la inversa, incluso a un más elevado nivel de uso (el estándar de 0.1 % en peso), los tensioactivos pulverizados convencionales no ofrecieron simultáneamente excelente autonivelación y afluencia para un mortero de mezcla seca.

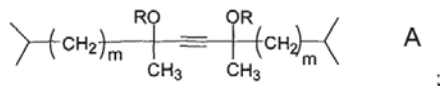
Los tensioactivos pulverizados de la invención también suministraron tiempos abiertos más prolongados. A un nivel de uso estándar de 0.1 % en peso de tensioactivo pulverizado por peso de mezcla seca para mortero, el mortero de mezcla seca recientemente preparado tuvo un tiempo abierto tan largo como 25.2 minutos, comparado con un máximo de 23.5 para el mejor tensioactivo pulverizado convencional (FOAMASTER PD 01) mostrado en la Tabla 7, junto con apariencia de superficie significativamente mejor.

En general, se ha hallado que cuando son usados a niveles de uso relativamente bajos (0.03-0.075 % en peso), los tensioactivos pulverizados de esta invención logran desempeño de fuga y afluencia similares a aquellos obtenidos usando cargas mayores (0.10-0.20 % en peso) de tensioactivos pulverizados convencionales. Típicamente, el uso de los tensioactivos pulverizados de la invención a estos niveles más bajos también suministra tiempo abierto que es tan bueno o mejor que el resultante del uso de tensioactivos pulverizados convencionales al nivel más estándar (es decir mayor) de 0.1 % en peso. Adicionalmente, incluso a bajos niveles de uso, los tensioactivos pulverizados de la invención suministran un contenido de aire en el mortero en algunos casos tanto más bajos como 55% (por ejemplo, desde 1.9 % en volumen para FOAMASTER a 1.0 % en volumen para D604S a 5 minutos a una carga de 0.03%; véase Tabla 7) para formulaciones sin ningún tensioactivo adicional. Así, se ven mejoras en varias propiedades simultáneamente.

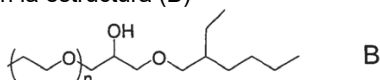
Aunque la invención es ilustrada y descrita aquí con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que las reivindicaciones adjuntas estén limitadas a los detalles mostrados. Más bien, se espera que puedan hacerse diferentes modificaciones en esos detalles, por aquellos expertos en la técnica, las cuales puedan todavía estar dentro del alcance del objeto reivindicado y se pretende que estas reivindicaciones sean interpretadas de acuerdo con ello.

REIVINDICACIONES

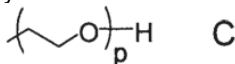
1. Una composición que comprende partículas de un vehículo que tiene sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)



en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B)



en la cual n es un entero desde 3 a 7, o m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C



en la cual p es un entero desde 1 a 10.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el vehículo comprende sílice.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el vehículo tiene un promedio de tamaño de partícula D(1,0.5) desde 5 µm a 100 µm y un área superficial específica de por lo menos 50 m²/g.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de acuerdo con la estructura (A) constituye en un intervalo de 10 a 75 % en peso de las partículas.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B).

7. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un componente cementoso en partículas.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que el vehículo comprende sílice.

10. La composición de la reivindicación 8, en la que el vehículo comprende una zeolita.

11. La composición de la reivindicación 8, en la que el componente cementoso comprende un componente seleccionado de entre el grupo consistente en fosfato de calcio, carbonato de calcio, caolín, tiza, microtalco, sulfato de bario, óxido de zinc, óxido de aluminio y dióxido de titanio.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que la composición de cemento es una composición seca.

13. La composición de la reivindicación 11, en la que la composición de cemento comprende además un superplastificante.

14. La composición de la reivindicación 13, en la que el superplastificante comprende un condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfo, un policarboxilato éter, o una combinación de estos.

15. La composición de la reivindicación 8, en la que el componente cementoso comprende cemento Portland.

16. La composición de la reivindicación 15, en la que la composición de cemento es una composición seca.

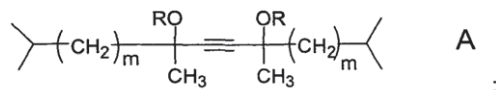
17. La composición de la reivindicación 15, en la que la composición de cemento comprende además un superplastificante.

18. La composición de la reivindicación 17, en la que el superplastificante comprende un condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfo, un policarboxilato éter, o una combinación de estos.

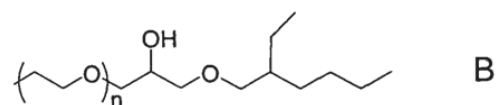
19. La composición de la reivindicación 7, en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B).

20. La composición de la reivindicación 19, en la que el vehículo comprende sílice.

21. La composición de la reivindicación 19, en la que el vehículo comprende una zeolita.
22. La composición de la reivindicación 19, en la que el componente cementoso comprende un aluminosilicato.
- 5 23. La composición de la reivindicación 22, en la que la composición de cemento es una composición seca.
24. La composición de la reivindicación 22, en la que la composición de cemento comprende además un superplastificante.
- 10 25. La composición de la reivindicación 24, en la que el superplastificante comprende un condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfo, un policarboxilato éter, o una combinación de estos.
26. La composición de la reivindicación 19, en la que el componente cementoso comprende segmento Portland.
- 15 27. La composición de la reivindicación 26, en la que la composición de cemento es una composición seca.
28. La composición de la reivindicación 26, en la que la composición de cemento comprende además un superplastificante.
- 20 29. La composición de la reivindicación 28, en la que el superplastificante comprende un condensado de melamina-formaldehído modificado con sulfo, un policarboxilato éter, o una combinación de estos.
30. Un procedimiento para hacer una mezcla de cemento, donde el procedimiento comprende la combinación de agua, un componente cementoso en partículas, y una composición que comprende partículas de un vehículo que tiene sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)
- 25

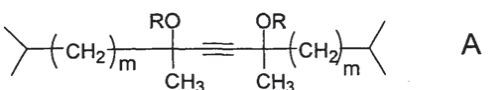


en la que m es 1 y R está de acuerdo con la estructura (B)

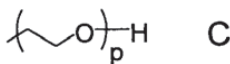


en la cual n es un entero desde 3 a 7.

31. Un procedimiento para hacer una mezcla de cemento, donde el procedimiento comprende la combinación de agua, un componente cementoso en partículas, y una composición que comprende partículas de un vehículo que
35 tiene sobre una superficie del mismo un compuesto de acuerdo con la estructura (A)



en la que m es 2 y R está de acuerdo con la estructura C



en la cual p es un entero desde 1 a 10.

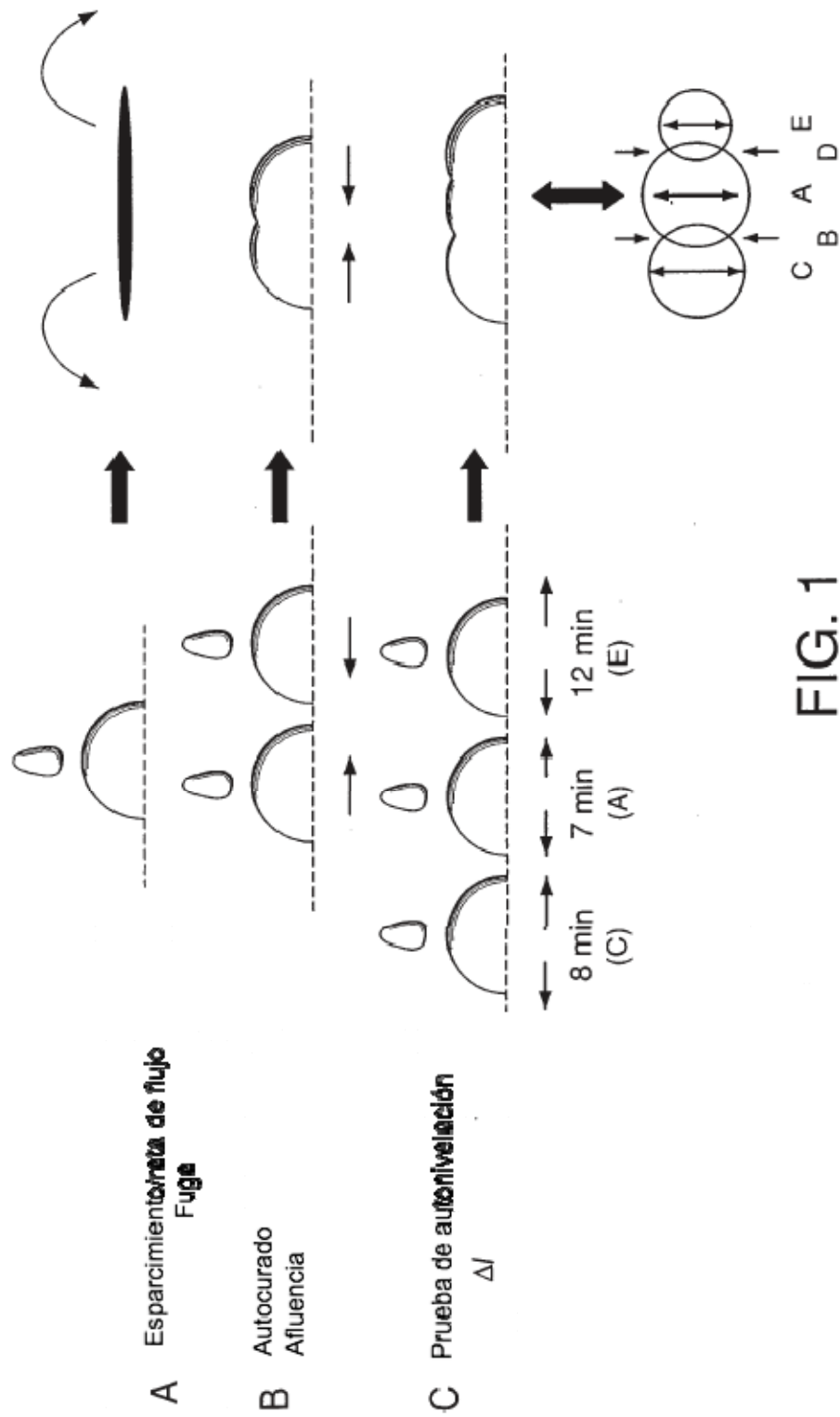


FIG. 1

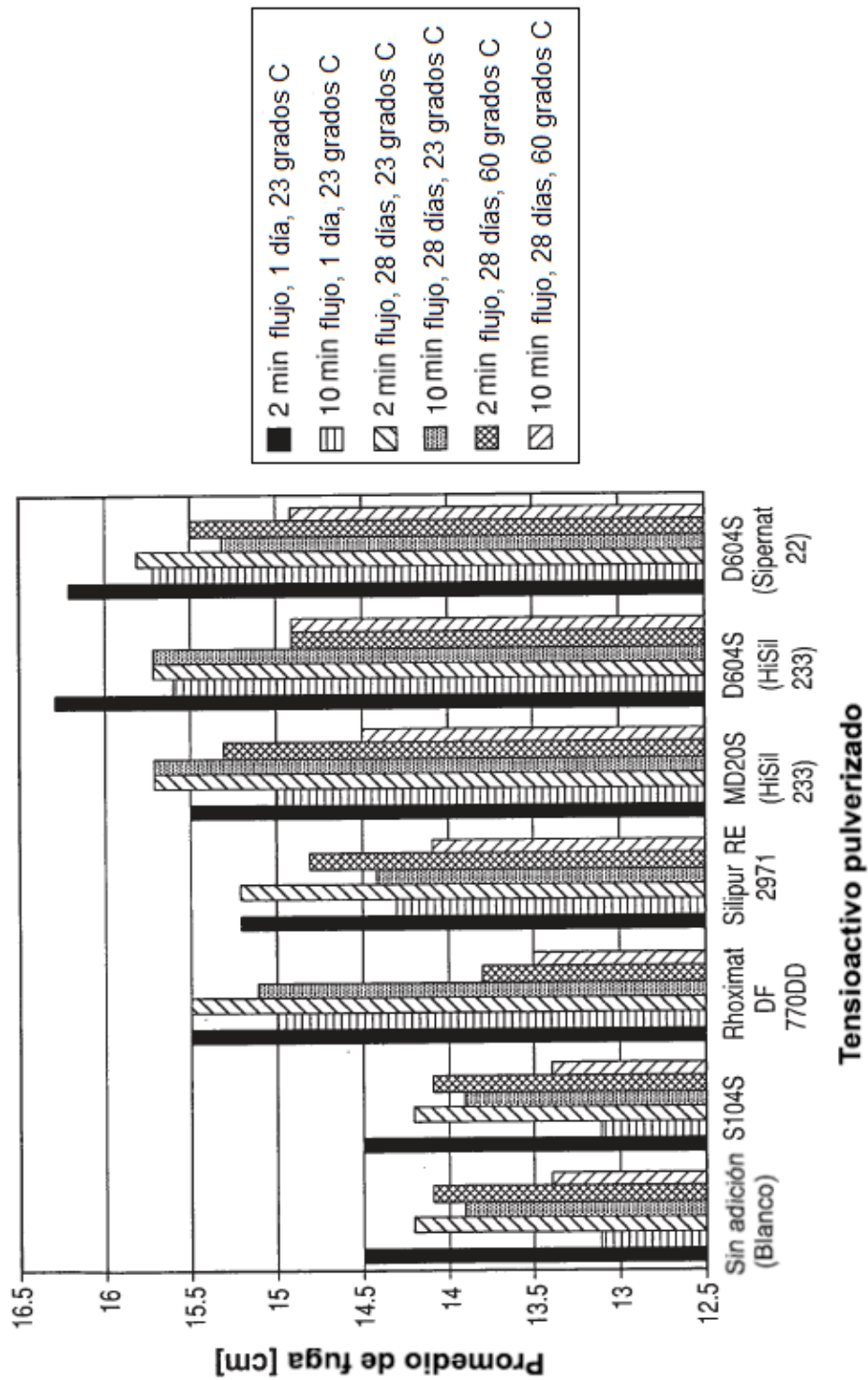
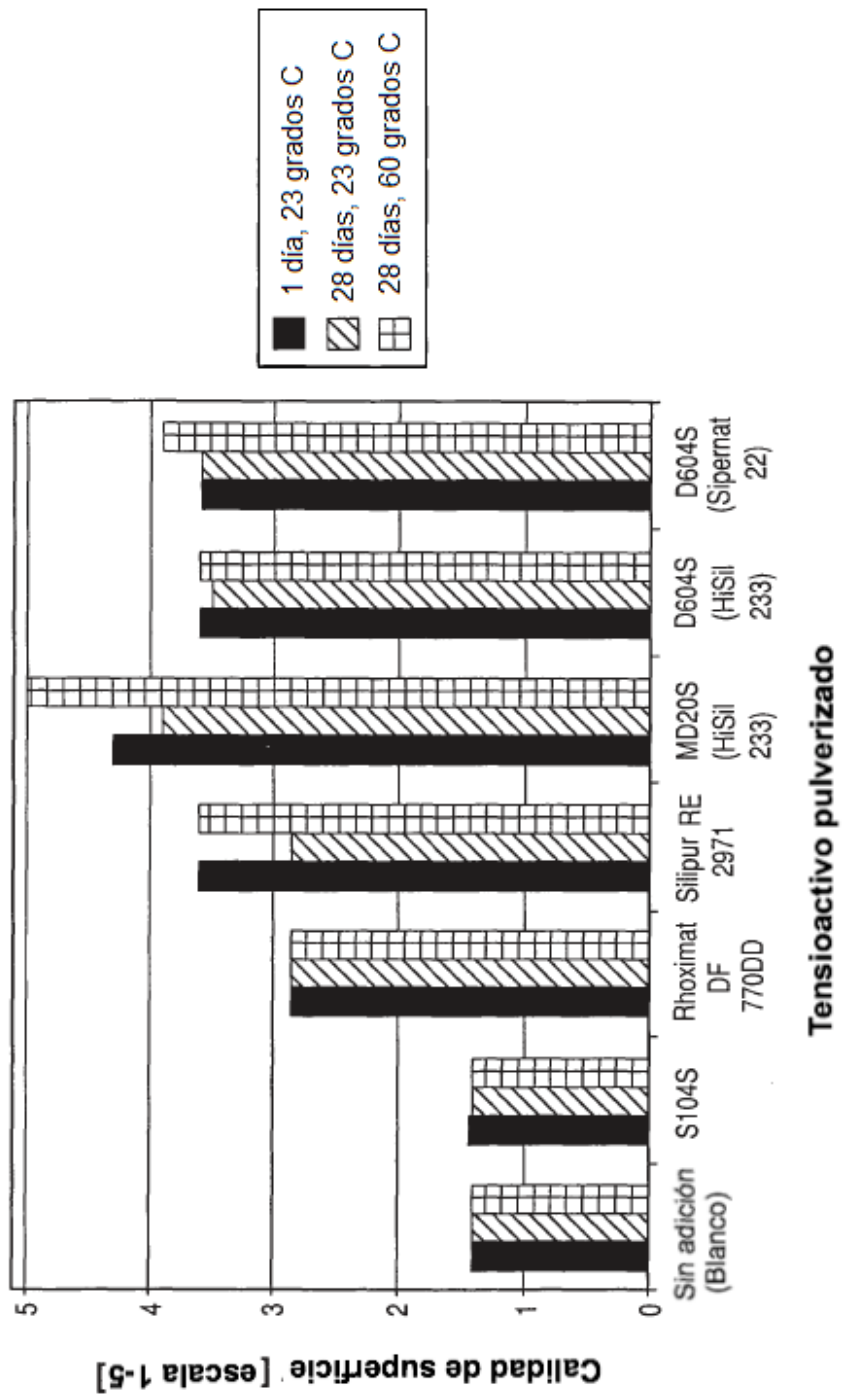


FIG. 2



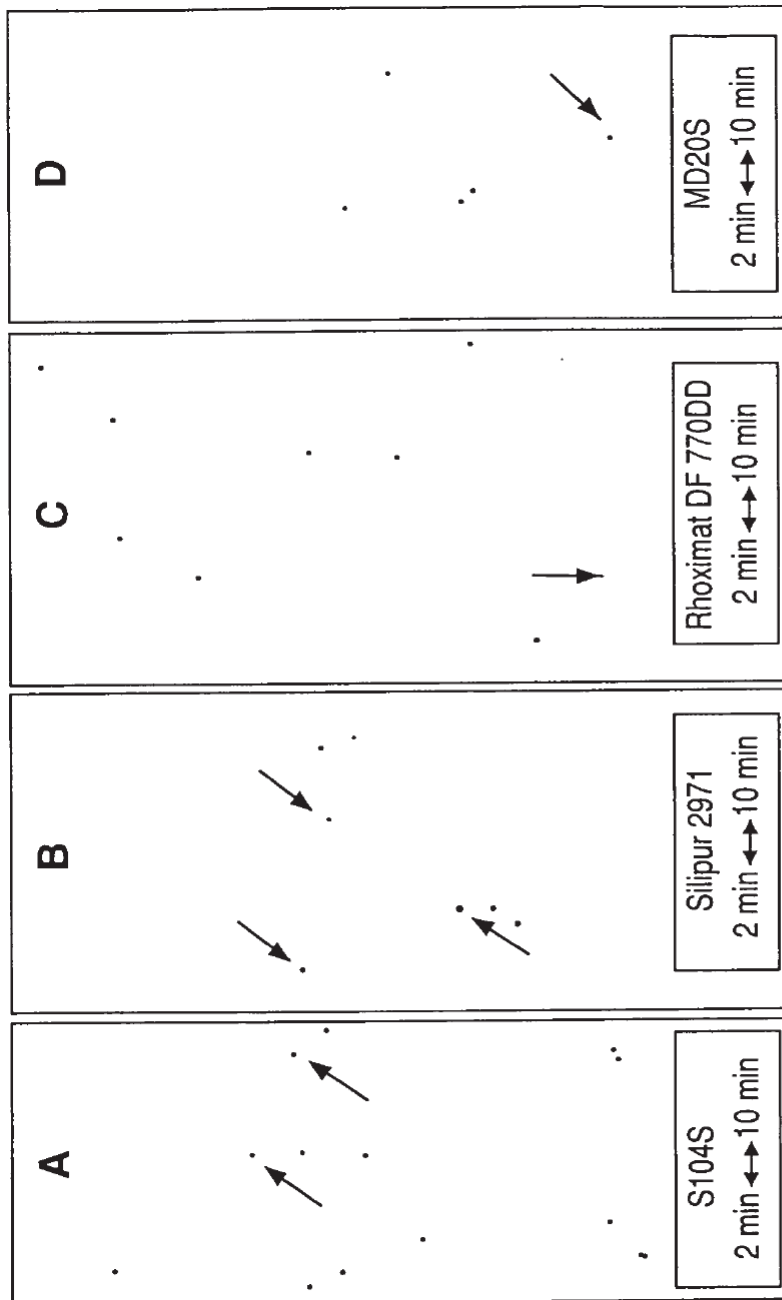


FIG. 4