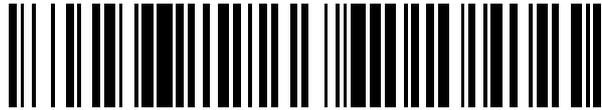


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 759**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2013 PCT/US2013/063619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14062401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2013 E 13777437 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2890657**

54 Título: **Mortero con hidroxietil metil celulosa para hormigón autocompactante**

30 Prioridad:

18.10.2012 US 201261715328 P

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

18.11.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**GROTE, GRIT;
SCHMITZ, MARC y
BAUMANN, ROBERT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 759 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

Mortero con hidroxietil metil celulosa para hormigón autocompactante

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a morteros adecuados para su uso en formulaciones de hormigón autocompactantes y, en particular, a dichos morteros que comprenden hidroxietil metil celulosa.

Introducción

10 El hormigón especializado conocido como hormigón autocompactante (SCC, por sus siglas el inglés), también conocido como hormigón autoconsolidante, es un material especializado relativamente nuevo. El desarrollo del SCC se ha atribuido a investigadores japoneses que descubrieron una formulación de hormigón ahora conocida como SCC. Las composiciones de SCC son diferentes de otras formulaciones de hormigón. El SCC puede fluir alrededor de las obstrucciones en un encofrado y fluir en el interior de las esquinas de un encofrado únicamente por su propio peso sin necesidad de vibrado para distribuir el hormigón en un encofrado. Los SCC tienden a fluir sin atrapar aire, lo que permite el vaciado de estructuras de hormigón duraderas de formas complejas sin la complicación de vibrar la estructura durante el vaciado para distribuir el material y eliminar el aire.

15 Para lograr el rendimiento deseado de un SCC, la formulación debe tener un bajo esfuerzo de fluencia y una alta viscosidad plástica. El esfuerzo de fluencia es una medida de la cantidad de energía necesaria para que fluya el SCC. Para considerarse como un SCC, el hormigón debe fluir por su propio peso. Para que un hormigón fluya por su propio peso, debe tener un bajo esfuerzo de fluencia. La viscosidad plástica es una medida de la resistencia que tiene un material para fluir como resultado de la fricción interna. El SCC debe tener una alta viscosidad plástica con el fin de retener una mezcla homogénea de agregados suspendidos en lugar de permitir que los agregados se segreguen dentro de la formulación de hormigón. El SCC debe tener una alta viscosidad plástica al tiempo que evite la segregación, la exudación excesiva y el atrapamiento excesivo de aire. Con el fin de lograr estas propiedades deseables, el SCC tiene una composición única y es sensible a los cambios de composición.

20 El esfuerzo de fluencia, la viscosidad plástica y otras propiedades reológicas de un SCC están determinadas por el mortero del SCC (es decir, las propiedades de un mortero de SCC). Es común desarrollar formulaciones de hormigón después de haber desarrollado primero composiciones de mortero que tengan propiedades reológicas deseables. Por lo tanto, el mortero se puede formular con el agregado apropiado para formar un SCC. Los métodos útiles para caracterizar un mortero con el fin de determinar si es adecuado como mortero de SCC incluyen ensayos para determinar el valor de asentamiento, de tiempo de descarga de embudo en V y de valor de exudación. Para que sea adecuado para su uso como en una formulación de SCC, es particularmente deseable que un mortero tenga simultáneamente un valor de asentamiento que sea mayor de 290 milímetros, un tiempo de descarga de embudo en V que sea menor de cinco segundos y un valor de exudación que sea menor de tres por ciento.

25 Uno de los componentes que se utilizan a menudo en el SCC y en el mortero de SCC es un agente modificador de la viscosidad (VMA). Los VMA sirven típicamente para aumentar la viscosidad del mortero y del hormigón. Los VMA ayudan a evitar la segregación y la exudación, y proporcionan una formulación de hormigón que es resistente frente a la variación de agua y la variación de las materias primas. Sin embargo, la selección de un VMA adecuado constituye un desafío porque, si bien aumenta deseablemente la viscosidad, el VMA también puede aumentar indeseablemente el esfuerzo de fluencia del SCC y, por lo tanto, inhibir su naturaleza autocompactante o aumentar su probabilidad de atrapar burbujas de aire. Por consiguiente, la selección de un VMA adecuado para los SCC y morteros de SCC está restringida, principalmente, a un grupo bastante pequeño de materiales. Los ejemplos de VMA comunes utilizados en los SCC incluyen el almidón (que tiende a afectar negativamente al esfuerzo de fluencia), la arcilla (que tiende a afectar negativamente al esfuerzo de fluencia), la goma Welan y la goma de diutan (que son costosas y que tienden a afectar negativamente a la viscosidad plástica), la hidroxietil celulosa (que tiende a afectar negativamente a las propiedades de fluidez) y los polímeros sintéticos a base de poliacrílatos (que son costosos y que tienden a afectar negativamente al esfuerzo de fluencia).

30 El documento de patente EP1964826 describe composiciones hidráulicas que comprenden un acelerador de fraguado, un éter de celulosa soluble en agua que tiene un grado de sustitución de alquilo de 1,6 a 2,5, que es una alquil celulosa soluble en agua o una hidroxialquil alquil celulosa soluble en agua, y agua son útiles como composiciones autonivelantes que tienen una excelente capacidad de autonivelación, un cambio mínimo con el tiempo de fluidez y un tiempo de fraguado corto, o como composiciones de mortero de cemento que tienen un tiempo de apertura largo, y un tiempo de fraguado corto. El documento de patente EP0573847 describe éteres de metilhidroxietil o metilhidroxipropil celulosa carboximetilados que tienen un grado de sustitución de alquilo de 1,0 a 2,0, un grado de sustitución de carboxialquilo de 0,005 a 0,6 y un grado de sustitución molecular de hidroxialquilo de 0,05 a 1 como un aditivo para mezclas de cal hidratada y mezclas de cemento, y para mezclas de cal hidratada y mezclas de cemento obtenidas de esta manera.

Es deseable identificar VMA alternativos adecuados para su uso en SCC y morteros de SCC que ofrezcan ventajas

con respecto a los VMA actuales. Por ejemplo, la hidroxietil metil celulosa (HEMC) es un VMA que es menos costoso que muchos de los VMA comunes. Sin embargo, los polímeros HEMC no se utilizan en las formulaciones de SCC porque tienden a tener una viscosidad demasiado alta, lo que da como resultado un valor de asentamiento que es demasiado bajo para un SCC de calidad. Los HEMC también tienden a inducir el atrapamiento de aire en el mortero y el hormigón, lo que da como resultado una menor densidad y un mortero y un hormigón de menor calidad. Es deseable identificar un VMA alternativo que sea adecuado para formular un mortero SCC que tenga simultáneamente un valor de asentamiento mayor de 290 milímetros, un tiempo de descarga de embudo en V que sea menor de cinco segundos y un valor de exudación que sea menor del tres por ciento. Sería aún más deseable si el VMA no diera como resultado un atrapamiento de aire indeseablemente alto como el que se obtuvo con los HEMC típicos.

10 Breve compendio de la invención

La presente invención ofrece un mortero adecuado como un mortero de SCC, o incluso un SCC, que comprende un VMA alternativo. En particular, la presente invención proporciona un mortero SCC que comprende un HEMC especial que, sorprendentemente, proporciona una combinación adecuada de propiedades que cumple satisfactoriamente con las necesidades de un mortero de SCC. En contraste con la mayoría de los HEMC, los HEMC utilizados en la presente invención no tienen una viscosidad excesivamente alta (mayor de 30.000 milipascales*segundos para una disolución acuosa al 2% en peso) y pueden producir un mortero de SCC con un valor de asentamiento deseable (mayor de 290 milímetros), un tiempo de descarga de embudo en V que es de cinco segundos o menos y un valor de exudación menor al tres por ciento. La HEMC induce sorprendentemente a menos atrapamiento de aire que otras opciones de HEMC.

Sorprendentemente, las investigaciones que dieron lugar a la presente invención revelaron que los HEMC que tienen una viscosidad en disolución acuosa al 2 por ciento en peso que es menor de 30.000 milipascales*segundos y que se caracterizan por la suma de la sustitución molecular de hidroxietilo (MS) y el grado de sustitución de metilo (DS) que es de 1,90 o mayor y de 2,30 o menor pueden servir como agentes modificadores de la viscosidad adecuados en la preparación de morteros aceptables como morteros de SCC (es decir, los morteros que tienen los valores deseables antes mencionados de asentamiento, de tiempos de descarga de embudo en V y de valores de exudación) incluso cuando otros HEMC no son adecuados para un uso de este tipo. Más sorprendentemente, la HEMC específico, caracterizado además por un valor de MS mayor de 0,01 y 0,5 o menos en combinación con un valor de DS mayor de 1,65 y 2,2 o menos, es particularmente beneficioso para lograr valores deseables de asentamiento, de tiempo de descarga de embudo en V y de valores de exudación, a la vez que se logra menos atrapamiento de aire que otros HEMC.

En un primer aspecto, la presente invención es un mortero que comprende cemento, uno o más de un aditivo mineral, superplastificante, agregados, una hidroxietil metil celulosa (HEMC) y agua, en el que la hidroxietil metil celulosa se caracteriza por la suma de su sustitución molecular de hidroxietilo (MS) y el grado de sustitución de metilo (DS) que son de 1,90 a 2,30 y su viscosidad como una disolución acuosa al 2 por ciento en peso que está por debajo de 30.000 milipascales*segundos, a 20 °C a una velocidad de cizallamiento fija de 2,55 s⁻¹ en un reómetro Rotovisco, en el que la MS y el DS se determinan mediante el método Zeisel de tratar la HEMC con yoduro de hidrógeno y fósforo rojo, y en el que la hidroxietil metil celulosa tiene una sustitución molecular de hidroxietilo (MS) que es mayor de 0,01 y 0,5 o menor y un grado de sustitución de metilo (DS) que es mayor de 1,65 y menor de 2,2.

La presente invención es particularmente útil como un hormigón autocompactante para usar en cualquier lugar en el que se utilice actualmente el hormigón autocompactante.

Descripción detallada de la invención

Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente desde la fecha de prioridad de este documento de patente, a menos de que el número de método de ensayo incluya una fecha diferente. Las referencias a los métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la sociedad de ensayos como al número del método de ensayo. En la presente memoria se aplican las siguientes abreviaturas de los métodos de ensayo: ASTM se refiere a ASTM International (anteriormente conocida como American Society for Testing and Materials); EN se refiere a European Norm; NF se refiere a association francaise de normalization; DIN se refiere a Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a International Organization for Standards.

"Múltiple" significa dos o más. "Y/o" significa "y, o como alternativa". Todos los intervalos incluyen puntos finales a menos que se indique lo contrario. "Ej. comp." y "Ejemplo comparativo" son intercambiables, al igual que "Ejemplo" y "Ej".

"Mortero" en la presente memoria se refiere a una formulación que comprende cemento, agua y, opcionalmente, aditivos adicionales. Los morteros además comprenden típicamente aditivos minerales, agregados y un modificador de la viscosidad.

"Hormigón" en la presente memoria se refiere a un mortero que comprende agregados gruesos.

Los morteros de la presente invención comprenden cemento, agua, agregados finos, superplastificantes, agregados gruesos y hidroxietil metil celulosa y son particularmente deseables para su uso en formulaciones de hormigón

autocompactante.

5 El cemento puede ser cualquier cemento adecuado para su uso en formulaciones de hormigón autocompactante (SCC). Por ejemplo, el cemento puede ser una o cualquier combinación de más de un cemento seleccionado de cemento hidráulico de silicato de calcio, cemento que contiene cal, cemento alcalino, escayola y yeso. Particularmente deseable es el cemento Portland, especialmente los tipos CEM I, II, III, IV, y V y/o cemento de alúmina (cemento de aluminato).

10 Los aditivos minerales se seleccionan de la escoria (como se define en la norma NF EN 197-1, párrafo 5.2.2), los materiales puzolánicos (como se define en la norma NF EN 197-1, párrafo 5.2.3), cenizas volantes (como se define en la norma NF EN 197-1, párrafo 5.2.4), cenizas volantes (como se define en NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), esquisto (como se define en NF EN 197-1 párrafo 5.2.5), piedra caliza (como se define en la norma NF EN 197-1 párrafo 5.2.6), y/o humo de sílice (como se define en la norma NF EN 197-1 5.2.7).

15 El superplastificante es un componente característico del mortero de SCC que aumenta la fluidez del mortero, lo que permite que el mortero de SCC (o el propio SCC) se adapte fácilmente alrededor de los obstáculos y rellene los huecos en un espacio. Los superplastificantes también se conocen como reductores de agua porque pueden reducir la relación agua-cemento de un mortero. Los superplastificantes adecuados para su uso en el mortero de la presente invención incluyen cualquiera de los adecuados para su uso en la formulación de SCC. Los ejemplos de superplastificantes adecuados para su uso en el mortero de la presente invención incluyen condensados de melamina sulfonada y formaldehído, condensados de naftaleno sulfonado y formaldehído, lignosulfonatos y policarboxilatos. Los superplastificantes suelen estar presentes en una concentración del 0,1 % en peso o más y del 2,0 % en peso o menos en función del peso total del cemento.

20 Los agregados se clasifican típicamente como agregados finos y gruesos. El mortero de la presente invención puede contener solo agregados finos, solo agregados gruesos o, preferiblemente, una combinación de agregados finos y gruesos. Los agregados se clasifican como finos o gruesos según la clasificación de la norma ASTM C33. En general, los agregados finos pasan completamente a través de un tamiz de 9,5 mm (mm) y hasta un 10 por ciento en masa pasará a través de un tamiz de 150 micrómetros (tamiz nº. 100). Los agregados gruesos se clasifican en varias calidades diferentes según la norma ASTM C33 y tienen una distribución de tamaño general mayor de los agregados finos.

25 Los agregados son generalmente materiales inorgánicos que se producen en la naturaleza, tales como rocas y/o minerales, donde las rocas están compuestas generalmente de varios minerales. Los agregados finos son generalmente una forma de arena. Los agregados gruesos a menudo se seleccionan de grava, piedra triturada y materiales similares.

30 El mortero de la presente invención comprende además un tipo particular de hidroxietil metil celulosa (HEMC). Sorprendentemente, la presente invención es el resultado de descubrir un tipo específico de HEMC que es adecuado para su uso en morteros, particularmente en morteros de SCC. Los compuestos de HEMC de la presente invención proporcionan de manera única tanto el punto de fluencia ideal como los niveles de viscosidad plástica en un mortero. Además, se descubrió que algunos de los compuestos de HEMC atrapan menos aire que otros compuestos de HEMC, lo que da lugar a menos atrapamiento de aire en un mortero que otros compuestos de HEMC. Generalmente, la HEMC sirve para aumentar la viscosidad plástica en un mortero sin aumentar el punto de fluencia hasta un nivel indeseablemente alto. Los compuestos de HEMC de la presente invención tienen niveles y tipos específicos de sustitución que se ha encontrado sorprendentemente que aumentan la viscosidad plástica en un mortero sin aumentar el punto de fluencia hasta un nivel indeseablemente alto. Además, la HEMC de la presente invención proporciona un mortero que tienen valores deseables de asentamiento (más de 290 milímetros), de descarga de embudo en V (menos de cinco segundos en el ensayo descrito en la presente memoria) y de exudación (menos del tres por ciento). Las realizaciones preferidas de la presente invención tienen además menos aire atrapado que los morteros producidos con otras HEMC.

35 La HEMC de la presente invención se puede caracterizar por sus valores de MS y DS. El valor de MS es una medida del nivel de sustitución molecular de los grupos hidroxietilo por unidad de anhidroglucosa de la cadena principal de celulosa en la HEMC (es decir, el grado de sustitución molecular de hidroxietilo). El valor de DS es una medida del grado de sustitución con grupos metilo por unidad de anhidroglucosa de la cadena principal de celulosa (es decir, el grado de sustitución de metilo). Se determinan los valores de MS y DS para una HEMC mediante el método Zeisel para determinar los enlaces alcoxi en un compuesto orgánico mediante el tratamiento con yoduro de hidrógeno y fósforo rojo. El examen de los alquiloides y alquenos resultantes mediante cromatografía de gases permite la determinación de los valores de MS y DS.

40 La HEMC de la presente invención se caracteriza por la suma de los valores de MS y DS que es de 1,90 o mayor, preferiblemente de 1,95 o mayor y al mismo tiempo es de 2,30 o menor, y que puede ser de 2,20 o menor, de 2,15 o menor, de 2,13 o menor, incluso de 2,10 o menor.

45 Además, es deseable que la HEMC tenga una MS que sea mayor de 0,01, preferiblemente que sea de 0,05 o mayor, aún más preferiblemente que sea de 0,1 o mayor y aún más preferiblemente que sea de 0,18 o mayor y al mismo

tiempo que sea de 0,5 o menor, preferiblemente de 0,4 o menor, aún más preferiblemente de 0,35 o menor, incluso más preferiblemente de 0,33 o menor. Al mismo tiempo, la HEMC de la presente invención tiene deseablemente un DS que es mayor de 1,65, preferiblemente de 1,70 o mayor, más preferiblemente de 1,72 o mayor y aún más preferiblemente de 1,8 o mayor y al mismo tiempo que es menor de 2,2, preferiblemente de 2,0 o menor y más preferiblemente de 1,9 o menor. Si el valor de MS es menor de 0,01, por ende, el polímero sería esencialmente metilcelulosa, que tiene una temperatura de termogelificación suficientemente baja para que el control de la reología se pierda indeseablemente a una temperatura superior a 30 °C. Si el valor de MS es mayor de 0,5, por ende, la HEMC tiende a dar como resultado un mortero que tiene propiedades excesivas de atrapamiento y retención de aire, lo que indeseablemente da lugar a un mortero de baja densidad y un hormigón de menor calidad. Si el valor de DS es menor de 1,65, la HEMC tendría un efecto inaceptable sobre el retardo de fraguado del cemento. Si el valor de DS es mayor de 2,2, la HEMC no es lo suficientemente soluble en agua para usarse en un mortero. Cuando la HEMC tiene valores de MS y DS en estos intervalos preferidos, se ha descubierto que es menos probable que la HEMC atrape aire en un mortero que cuando los valores de MS y DS están fuera de estos intervalos preferidos.

La HEMC de la presente invención tiene una viscosidad en una disolución acuosa del dos por ciento en peso (% en peso) que es menos de 30.000 milipascales*segundos (mPa*s). Al mismo tiempo, es deseable que la HEMC tenga una viscosidad de 1.500 mPa*s o más, preferiblemente de 3.000 mPa*s o más, y más preferiblemente de 5.000 mPa*s o más. Se determina la viscosidad de una disolución acuosa al 2 % en peso de HEMC a 20 °C a una velocidad de cizallamiento fija de 2,55 s⁻¹ en un reómetro Rotovisco. Se determina la disolución acuosa en % en peso por el peso de la HEMC en relación al peso total de la disolución. Si la HEMC tiene una viscosidad en una disolución acuosa al 2 % en peso que es superior a 30.000 mPa*s, por ende, el mortero resultante tiende a tener un valor de asentamiento indeseablemente bajo y/o un tiempo de embudo en V que es indeseablemente largo, lo que significa que las propiedades de fluidez del mortero han pasado a ser indeseables. Si la viscosidad de la HEMC es inferior a 1.500 mPa*s, la HEMC tiende a ser demasiado ineficaz para modificar la viscosidad de un mortero, requiriéndose la adición de una gran cantidad de HEMC para modificar la viscosidad.

La concentración de HEMC en el mortero de la presente invención es deseablemente del 0,01 % en peso o más, preferiblemente del 0,05 % en peso o más y, al mismo tiempo, es deseablemente del 1,0 % en peso o menos, preferiblemente del 0,5 % en peso o menos, en función del peso total de cemento. Si la concentración de HEMC es inferior al 0,01 % en peso, el mortero o el hormigón exudarán y se segregarán debido a una estabilidad insuficiente. Si la concentración de HEMC es superior al 1,0 % en peso, la formulación del mortero se vuelve costosa y, dependiendo de la viscosidad de la HEMC, la viscosidad del mortero puede volverse demasiado alta.

El agua también está presente en el mortero de la presente invención. Para formar un mortero de calidad, la relación de volumen de agua con respecto a cemento (agua/cemento) debe ser lo más pequeña posible. Es deseable que el mortero tenga una relación agua/cemento de menos de 0,5. Las relaciones de agua/cemento más altas darán como resultado una resistencia del hormigón indeseablemente baja. La relación agua/cemento debe ser lo suficientemente alta como para hidrolizar completamente el cemento en el mortero. Típicamente, la relación agua/cemento es de 0,4 o superior. Si la relación agua/cemento es inferior a 0,4, es difícil hidratar suficientemente el cemento y el cemento insuficientemente hidratado dará como resultado una resistencia de mortero u hormigón indeseablemente baja.

El mortero puede comprender opcionalmente, si se desea, uno o cualquier combinación de más de un aditivo adicional. Por ejemplo, uno o cualquier combinación de más de uno de los siguientes aditivos puede estar presente en el mortero: aceleradores, retardantes, dispersantes, espesantes sintéticos, pigmentos, agentes reductores, y desespumantes. Generalmente, el mortero comprende hasta el cinco % en peso de uno o una combinación de más de un aditivo adicional.

El mortero tiene las siguientes características cuando se caracteriza en ausencia de agregado grueso: valor de asentamiento de más de 290 milímetros, un tiempo de descarga de embudo en V que es menos de cinco segundos y un valor de exudación que es menos del tres por ciento.

El asentamiento es una medida de la capacidad de un mortero de fluir por su propio peso y, por lo tanto, proporciona una indicación del esfuerzo de fluencia del mortero. Se mide el asentamiento, también llamado fluidez de asentamiento, depositando un volumen fijo de mortero sobre un cristal humedecido y midiendo el grado al que se extiende el mortero. Se monta un embudo de cono (cono de asentamiento) con un diámetro de abertura inferior de 100 mm, un diámetro de abertura superior de 70 mm y una altura de 60 mm, con la abertura inferior sobre una placa de cristal humedecida (humedecida 10 segundos antes del ensayo). Se llena el cono con mortero y luego se tira rápidamente del cono verticalmente hasta sacarlo de la placa para liberar completamente el mortero sobre la placa. Una vez que el mortero deja de extenderse, se mide el diámetro de la torta de mortero resultante en cuatro sitios separados por igual alrededor de la torta de mortero. El promedio de los cuatro diámetros es el valor de asentamiento del mortero. Es deseable un valor de asentamiento de más de 290 mm y corresponde a un mortero que tiene un esfuerzo de fluencia lo suficientemente bajo como para servir como un SCC.

El tiempo de descarga de embudo en V proporciona una medida de la fluidez y la viscosidad de un mortero. El ensayo de descarga de embudo en V utiliza un embudo rectangular en forma de V que tiene una abertura superior rectangular de 275 mm de largo y 30 mm de ancho. La abertura del embudo disminuye uniformemente en la dimensión de 275 mm hasta 30 mm sobre una altura de 245 mm para formar un pitorro cuadrado de embudo de 30 mm por 30 mm que

se extiende durante una altura adicional de 75 mm, donde el embudo tiene una trampilla que se puede cerrar reversiblemente para sellar el fondo de 30 mm por 30 mm del embudo. Se moja la superficie interna del embudo en V y, con la trampilla cerrada, se llena con mortero. Se abre la trampilla una vez que el embudo en V esté lleno y se registra cuánto tarda el mortero en salir por la parte inferior del embudo. Ese tiempo es el tiempo de descarga de embudo en V. Los morteros de la presente invención tienen deseablemente un tiempo de descarga de embudo en V que es inferior a cinco segundos. Si el tiempo de descarga de embudo en V es más de cinco segundos, el mortero tiende a tener propiedades de fluidez insuficientes para un SCC.

El valor de exudación es una medida del grado de exudación que experimenta un mortero. La exudación es la generación de una capa de agua en la parte superior o la superficie del hormigón recién colocado. Es causada por la sedimentación de las partículas sólidas en el mortero acompañada por el desplazamiento ascendente del agua. Si bien un poco de exudación es aceptable, la exudación excesiva aumenta la relación de agua y cemento en la superficie superior, lo que puede dar como resultado una superficie superior débil del hormigón. Se determina el valor de exudación de un mortero de la siguiente manera: se pesa una taza de 500 mililitros (ml), se añade a la taza aproximadamente 375 ml de mortero, se pesa nuevamente para determinar el peso del mortero en la taza, se cubre la taza y el mortero para evitar la evaporación del agua y se deja que se asiente durante 30 minutos. Después de dejar que se asiente, se retira el agua superficial de la de la parte superior del mortero y se pesa la taza y el mortero nuevamente para determinar la cantidad de agua retirada. Se repite la retirada de agua y el pesaje de la taza cada hora hasta que haya cesado la exudación. Se calcula el valor de exudación como un porcentaje usando la siguiente fórmula:

$$\text{Exudación (\%)} = 100 \times [\text{masa total de agua retirada (g)}] / [(W) \times (\text{masa del mortero})]$$

en la que la masa del mortero, es la masa del mortero en gramos que se coloca inicialmente en la taza y W es la masa de agua en el mortero inicial según se determina al dividir la masa de agua en gramos en el mortero dividida por la masa en gramos del mortero. Los morteros de la presente invención tienen deseablemente un valor de exudación que es inferior al tres por ciento.

Deseablemente, un mortero atrapa la menor cantidad de aire posible durante el mezclado, el transporte y la distribución. Cuando el aire queda atrapado en un mortero, ya sea en forma de mortero u hormigón, los huecos de aire resultantes forman inhomogeneidades indeseables en el material resultante que pueden ser visualmente poco atractivas y que pueden debilitar estructuralmente el material. Uno de los inconvenientes de usar HEMC típicas como VMA en un mortero es que la HEMC tiende a facilitar la retención de aire en un mortero. Sorprendentemente, las formulaciones de mortero de la presente invención retienen menos aire que las formulaciones de mortero que contienen HEMC distintas a las especificadas en la presente invención. En particular, se ha descubierto que cuando la HEMC tiene una MS mayor de 0,01, preferiblemente que es de 0,05 o mayor, aún más preferiblemente que es de 0,1 o mayor y aún más preferiblemente que es de 0,18 o mayor y al mismo tiempo que es de 0,5 o menor, preferiblemente de 0,4 o menor, aún más preferiblemente de 0,35 o menor, aún más preferiblemente de 0,33 o menor y, al mismo tiempo, tiene un DS que es mayor de 1,65, preferiblemente de 1,70 o mayor, más preferiblemente de 1,72 o mayor y aún más preferiblemente de 1,8 o mayor y al mismo tiempo que es menor de 2,2, preferiblemente de 2,0 o menor y más preferiblemente de 1,9 o menor, el mortero tiende a atrapar menos aire que los morteros que contienen HEMC que están fuera de esta descripción.

Una forma de comparar el grado de arrastre de aire en un mortero es comparando la densidad de los morteros. Los morteros similares deben tener densidades similares. Un mortero que tiene una densidad más baja que un mortero similar tiene más aire atrapado que el mortero de mayor densidad. Los ejemplos y los ejemplos comparativos en la presente memoria ilustran que los morteros de la presente invención tienden a tener una densidad menor que los morteros comparables con las HEMC que están fuera del alcance de la presente invención.

Los morteros de la presente invención se preparan de la siguiente manera: se añaden primero todos los componentes secos juntos y se mezclan, después se añaden los componentes acuosos y después el agua restante y después se mezcla. Es deseable tener cuidado durante el mezclado para minimizar o evitar la entrada de aire en el mortero mientras se mezcla.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar realizaciones de la presente invención.

Ejemplos

Formulación de mortero

Se preparan los morteros para los ejemplos y ejemplos comparativos utilizando los componentes de la Tabla 1, preparando primero una Mezcla seca 1 al combinar el cemento, la ceniza volante y el estabilizador. A continuación, se prepara una Mezcla seca 2 al combinar los agregados 1-3. Después se combina el agua y el superplastificante en un recipiente para mezclar de un mezclador ToniMIX (disponible de Toni Technik). Mientras se mezcla en el nivel de mezclado 1, se introduce la Mezcla seca 1 y la Mezcla seca 2 en el recipiente de mezclado. Se mezclan los componentes resultantes durante 30 segundos en el nivel uno y luego durante 30 segundos en el nivel dos. Se deja reposar la mezcla durante 90 segundos para que se disuelva el aditivo soluble y luego se vuelve a mezclar durante 60 segundos en el nivel dos. La mezcla resultante sirve de mortero

Tabla 1

Componente	Identidad	Masa (gramos)
Cemento	Holcim PUR CEM I 42,5	1.069
Ceniza volante	H4 de Steag GmbH	713
Agua		646
HEMC	(varía con el ejemplo, véase síntesis e identificación más adelante)	0,5
Superplastificante	Superplastificante de éter policarboxílico Glenium™ 51 de BASF; Glenium es una marca comercial de Research & Technology GmbH.	8
Agregado 1	Quarzsand H32 de Quarzwerke GmbH.	1.096
Agregado 2	Arena que tiene un tamaño de partícula de 0,1-1,0 milímetros de M.u.E. Tebbe-Neuenhaus OHG.	1.233
Agregado 3	Arena que tiene un tamaño de partícula de 1,0-2,0 milímetros de M.u.E. Tebbe-Neuenhaus OHG.	685

Preparación de HEMC

- 5 Se preparan las HEMC utilizando una reacción de presión estándar en dos etapas como se describe, por ejemplo, en los documentos de patente EP1180526 B1 y EP1589035 A1. El siguiente análisis proporciona una guía más específica para las HEMC de los ejemplos de la presente invención.

HEMC para el Ejemplo (Ej.) 1

- 10 Se carga pasta de celulosa de madera finamente molida que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 800 mililitros por gramo (mL/g) en un reactor con camisa agitado. Se evacua, se purga el reactor con nitrógeno y luego se evacua nuevamente para eliminar el oxígeno. Se ajusta la temperatura a 25 °C. En la primera etapa, se rocían 4,7 moles de éter de dimetilo y 3,2 moles de cloruro de metilo sobre la pasta de celulosa por mol de celulosa. A continuación, se añaden rápidamente 1,19 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa. Se agita la mezcla resultante durante 30 minutos a 25 °C y luego se añaden 0,5 moles de óxido de etileno por mol de celulosa al reactor. Se calienta continuamente el contenido del reactor hasta 80 °C aumentando la temperatura durante 30 minutos. Se deja que la mezcla reaccione durante 30 minutos a 80 °C.

- 20 Se da comienzo a una segunda etapa añadiendo otra dosis de 1,3 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa. A continuación, después de completar la adición del cloruro de metilo, se añade rápidamente otra dosis de 0,9 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa. Se mantiene una temperatura de 80 °C durante 80 minutos para completar la reacción. Se seca y muele la HEMC húmeda resultante mediante cualquier método conocido en la técnica.

HEMC para el Ej. 2

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usan 1,0 moles de hidróxido de sodio por mol de celulosa en la segunda etapa.

25 HEMC para el Ej. 3

- 30 Se carga pasta de celulosa de madera finamente molida (viscosidad intrínseca de aproximadamente 800 ml/g) en un reactor con camisa agitado. Se evacua, se purga el reactor con nitrógeno y luego se evacua nuevamente para eliminar el oxígeno. Se ajusta la temperatura a 45 °C. En la primera etapa, se rocían 5,8 moles de éter de dimetilo y 2,7 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa sobre la pasta de celulosa. A continuación, se añaden continuamente 2,3 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa durante 18 minutos. Se agita la mezcla resultante durante 2 minutos a 45 °C y luego se añaden 0,48 moles de óxido de etileno por mol de celulosa al reactor.

- 35 Se calienta continuamente el contenido del reactor hasta 70 °C durante un período de 45 minutos. Se da comienzo a una segunda etapa de reacción añadiendo 1,9 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa. Directamente después de añadir cloruro de metilo, se añade uniformemente 1,2 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa durante 31 minutos. Se mantiene una temperatura de 70 °C durante 10 minutos. A continuación, se calienta el contenido del reactor en 15 minutos a 80 °C y se deja que reaccione a esta temperatura durante 55 minutos para completar la reacción. Se seca y se muele la HEMC húmeda resultante mediante cualquier método conocido en la técnica.

HEMC para el Ej. 4

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 3, excepto que se usa una pasta de madera que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g y se usan 0,32 moles de óxido de etileno por mol de celulosa en lugar de 0,48 en la primera etapa de reacción.

5 HEMC para el Ej. 5

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 3, excepto que usa una pasta de madera que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 600 mL/g.

HEMC para el Ej. 6

10 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que usa una pasta de madera que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g y en la primera etapa de reacción se usan 0,85 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 1,6 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

HEMC para el Ej. 7

15 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 600 mL/g, en la primera etapa de reacción, se usan 5,5 moles de éter de dimetilopor mol de celulosa y 2,3 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa, 2,2 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa, y 0,28 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 2,3 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa y 1,9 moles de hidróxido de sodio por mol de celulosa (disolución acuosa al 50 % en peso).

20 HEMC para el Ejemplo Comparativo (Ej. comp. A)

25 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g, en la primera etapa de reacción, se usan 4,5 moles de éter de dimetilo por mol de celulosa y 1,8 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa y 0,14 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 0,8 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa y cero moles de hidróxido de sodio por mol de celulosa (disolución acuosa al 50 % en peso).

HEMC para el Ej. comp. B

30 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 0,14 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 0,2 moles de hidróxido de sodio por mol de celulosa (disolución acuosa al 50 % en peso).

HEMC para el Ej. comp. C

35 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 0,75 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 0,3 moles de hidróxido de sodio por mol de celulosa (disolución acuosa al 50 % en peso).

HEMC para el Ej. comp. D

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g.

40 HEMC para el Ej. comp. E

45 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 3, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.500 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 5,6 moles de éter de dimetilo por mol de celulosa, 3,1 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa, 2,4 moles hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa, 0,35 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 1,5 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa y 0,8 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

HEMC para el Ej. comp. F

50 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.500 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 4,5 moles de éter de dimetilo por mol de celulosa, 0,13 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se

usan 1,5 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

HEMC para el Ej. comp. G

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.800 mL/g.

5 HEMC para el Ej. comp. H

Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 3, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.500 mL/g.

HEMC para el Ej. comp. I

10 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.500 mL/g, en la primera etapa de reacción, se usan 0,13 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 0,7 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

HEMC para el Ej. comp. J

15 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.800 mL/g.

HEMC para el Ej. comp. K

20 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 3,5 moles de éter de dimetilo por mol de celulosa, 2,5 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa y 1,7 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 2,8 moles de cloruro de metilo por mol de celulosa y 3,0 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

HEMC para el Ej. comp. L

25 Se prepara de la misma manera que la HEMC para el Ej. 1, excepto que se usa una pasta de celulosa que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1.300 mL/g, en la primera etapa de reacción se usan 1,1 moles de óxido de etileno por mol de celulosa y en la segunda etapa de reacción se usan 0,4 moles de hidróxido de sodio (disolución acuosa al 50 % en peso) por mol de celulosa.

Ejemplo de caracterización

30 La Tabla 2 proporciona caracterizaciones de los morteros de la presente invención con diferentes valores de MS, DS y viscosidad. Se determinan los valores de asentamiento, de tiempo de embudo en V y de exudación como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Se determina la densidad en fresco de un mortero inmediatamente después de prepararlo según el método de la norma DIN EN 12350-7,

35 Para cada uno de estos ejemplos, cada uno de los valores de asentamiento, de tiempo de embudo en V, de exudación y de densidad se encuentran dentro de los valores deseados para el mortero SCC. Como se indicó anteriormente, los valores deseados para un mortero de SCC son un valor de asentamiento superior a 290 mm, un valor de tiempo de embudo en V de menos de cinco segundos y un valor de exudación menor al tres por ciento. Para esta composición de mortero en particular, también es deseable que tenga un atrapamiento de aire lo suficientemente bajo como para lograr una densidad en fresco que sea mayor de 2.000 kilogramos por metro cúbico. Cada uno de los ejemplos que tienen un DS entre 1,65 y 2,2 y una MS entre 0,01 y 0,5 logran ese bajo nivel de atrapamiento de aire además de los
40 valores deseados de asentamiento, de tiempo de embudo en V y de exudación.

Tabla 2

Características	Ejemplo							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Valor de DS en HEMC	1,69	1,72	1,83	1,84	1,85	1,87	1,9	1,46
Valor de MS en HEMC	0,28	0,29	0,26	0,18	0,25	0,33	0,05	0,67
MS+DS	1,97	2,01	2,09	2,02	2,10	2,20	1,95	2,13
Viscosidad de HEMC (mPa*s en una disolución acuosa al 2 % en peso)	10.060	10.500	14.000	21.300	5.430	26.890	5.340	25.970

ES 2 731 759 T3

Asentamiento del mortero (mm)	303	297	291	293	294	295	292	298
Tiempo de embudo en V del mortero (s)	3,75	4,1	4,8	4,3	4,3	4,4	4,1	4,7
Valor de exudación del mortero (%)	1,2	2,8	0,19	2,7	0,43	2,5	0,38	0,8
Densidad en el mortero fresco (kg/m ³)	2.032	2.018	2.031	2.015	2.040	2.010	2.048	1.970

5 La Tabla 3 proporciona características para los morteros que están fuera del alcance de la presente invención porque las HEMC tienen un valor para MS + DS que está por debajo del intervalo adecuado para su uso en la presente invención. Los resultados en la Tabla 3 revelan que el asentamiento y, ocasionalmente, el tiempo de embudo en V, de los morteros resultantes están fuera del intervalo deseado para un mortero de SCC (se muestra en letra cursiva y negrita). Si bien los ejcs. comp. A-C tienen una densidad en fresco deseable, no logran tener valores deseables de asentamiento y de tiempo de embudo en V quedando, por lo tanto, fuera del alcance de la invención.

Tabla 3

Características	Ejemplo comparativo		
	A	B	C
Valor de DS en HEMC	1,15	1,31	1,35
Valor de MS en HEMC	0,06	0,08	0,43
MS+DS	1,21	1,39	1,78
Viscosidad de HEMC (mPa*s en una disolución acuosa al 2 % en peso)	23.430	27.360	25.540
Asentamiento del mortero (mm)	253	274	289
Tiempo de embudo en V del mortero (s)	6	5,4	4,8
Valor de exudación del mortero (%)	0	0	0,7
Densidad en el mortero fresco (kg/m ³)	2.043	2.039	1.944

10 La Tabla 4 proporciona características para los morteros que quedan fuera del alcance de la presente invención porque las HEMC tienen una viscosidad en una disolución acuosa al 2% en peso que es mayor de 30.000 mPa*s. Los resultados en la Tabla 3 revelan que cuando la HEMC tiene una viscosidad tan alta (incluso si el valor de MS + DS está dentro del intervalo), el valor de asentamiento y típicamente el tiempo de embudo en V para el mortero resultante están fuera del intervalo deseado para un mortero de SCC (mostrado en letra cursiva y negrita).

15

Tabla 4

Características	Ejemplo comparativo			
	D	E	F	G
Valor de DS en HEMC	1,7	1,85	1,71	1,68
Valor de MS en HEMC	0,28	0,15	0,08	0,29
MS+DS	1,98	2,00	1,79	1,97
Viscosidad de HEMC (mPa*s en una disolución acuosa al 2 % en peso)	33.480	38.520	50.570	60.280
Asentamiento del mortero (mm)	276	274	278	280
Tiempo de embudo en V del mortero (s)	5	5,4	5,1	5,8
Valor de exudación del mortero (%)	0	0	0,8	0,8
Densidad en el mortero fresco (kg/m ³)	2.044	2.021	1.981	1.937

ES 2 731 759 T3

La Tabla 5 proporciona características para morteros adicionales que quedan fuera del alcance de la presente invención porque los valores de viscosidad para la HEMC están fuera del intervalo reivindicado (que se muestra en letra negrita). Los resultados en la Tabla 5 ilustran que estos morteros tienen tiempos de embudo en V y típicamente valores de asentamiento que están fuera del intervalo deseado para un mortero de SCC (que se muestra en letra cursiva y negrita).

5

Tabla 5

Características	Ejemplo comparativo			
	H	I	J	K
Valor de DS en HEMC	1,83	1,53	1,64	2,07
Valor de MS en HEMC	0,25	0,08	0,28	0,84
MS+DS	2,08	1,61	1,92	2,91
Viscosidad de HEMC (mPa*s en una disolución acuosa al 2 % en peso)	45.810	45.880	60.470	35.720
Asentamiento del mortero (mm)	270	279	260	298
Tiempo de embudo en V del mortero (s)	5,8	5,2	5,7	4,5
Valor de exudación del mortero (%)	0	0,9	0	2,5
Densidad en el mortero fresco(kg/m ³)	2.014	1.973	2.028	1.954

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un mortero que contiene cemento, uno o más de un aditivo mineral, superplastificante, agregados, una hidroxietil metil celulosa (HEMC) y agua, en el que la hidroxietil metil celulosa se caracteriza por la suma de su sustitución molecular de hidroxietilo (MS) y el grado de sustitución de metilo (DS) que es de 1,90 a 2,30 y su viscosidad en una disolución acuosa al 2 por ciento en peso que está por debajo de 30.000 milipascales*segundo, a 20 °C a una velocidad de cizallamiento fija de 2,55 s⁻¹ en un reómetro Rotovisco, en el que la MS y el DS se determinan mediante el método Zeisel de tratar la HEMC con yoduro de hidrógeno y fósforo rojo, y en el que la hidroxietil metil celulosa (HEMC) tiene una sustitución molecular de hidroxietilo (MS) mayor de 0,01 y de 0,5 o menor y un grado de sustitución de metilo (DS) que es mayor de 1,65 y menor de 2,2.
- 10 2. El mortero de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza además porque la hidroxietil metil celulosa está presente en una concentración del 0,01 por ciento en peso o más y del 1,0 por ciento en peso o menos, en función del peso total del cemento.
- 15 3. El mortero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que se caracteriza además porque comprende agregado fino y agregado grueso para formar un hormigón, en el que el agregado grueso tiene una distribución de tamaño global más grande que la del agregado fino que pasará completamente a través de un tamiz de 9,5 milímetros y pasará hasta el 10 por ciento en masa a través de un tamiz de 150 micrómetros según la norma ASTM C33.