

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 191**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/12** (2006.01)

**C04B 24/18** (2006.01)

**C04B 24/22** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 24/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12195982 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2607429**

54 Título: **Composiciones antiespumantes para mezclas de materiales de construcción**

30 Prioridad:

**22.12.2011 DE 102011089535**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HENNING, FRAUKE;  
REINSCHMIDT, ANKE;  
SCHEUERMANN, RALPH;  
BAYNE, GEORGE-HANS;  
KLEIN, KERSTIN y  
ROOS, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 744 191 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

Composiciones antiespumantes para mezclas de materiales de construcción

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones antiespumantes para mezclas de materiales de construcción, que presentan una buena compatibilidad con agentes de fluidez, en especial con agentes de fluidez polares.

Estado de la técnica

10 Las mezclas de materiales de construcción, en especial mezclas de hormigón y mortero, se alimentan frecuentemente con aditivos para el control de la reología, para mantener la mezcla fluida, y de este modo convenientemente elaborable. Estos aditivos, que también se llaman agentes de fluidez, se describen en el estado de la técnica y se basan casi siempre en éteres de policarboxilato o sulfonatos de (resinas de) lignina, (resinas de) melamina o (resinas de) (poli)naftalina, y se añaden casi siempre en disolución acuosa en la agitación de la mezcla de materiales de construcción (véase el documento US 2010/0186870 A1). En el empleo de agentes de fluidez es desfavorable la mayor entrada de aire en la mezcla de materiales de construcción, y con ello también en el hormigón y el mortero que se endurecen. Esto conduce a pérdidas de la resistencia mecánica y la estabilidad a la intemperie.  
15 Por lo tanto se deben añadir antiespumantes o agentes de ventilación como otros aditivos para reducir la entrada de aire

20 Los antiespumantes empleados en el estado de la técnica tienen el inconveniente de no ser hidrosolubles frecuentemente, y con ello no se distribuyen uniformemente en los sistemas acuosos. Si se formula una mezcla de aditivos a partir de agente de fluidez y antiespumante, frecuentemente se obtienen mezclas turbias en las que, tras un tiempo relativamente corto, se puede producir una separación de fases entre el agente de fluidez polar y los antiespumantes apolares que pasan interfaces. En el caso aún más desfavorable no se consigue formular una emulsión en absoluto.

25 En el estado de la técnica no son conocidos antiespumantes hidrosolubles para materiales de construcción endurecibles hidráulicamente a base de siloxano que se pueden mezclar en el intervalo de concentración relevante con agentes de fluidez de la técnica, y que no se pueden separar en fases separables.

Por lo tanto, era tarea de la invención la puesta a disposición de compuestos hidrosolubles para empleo como antiespumantes en materiales de construcción endurecibles hidráulicamente, que presentan una buena compatibilidad con agentes de fluidez.

Descripción de la invención:

30 Sorprendentemente se descubrió que los siloxanos hidrosolubles con al menos dos restos polioxialquileno diferentes pueden solucionar esta tarea.

Por lo tanto, esto es especialmente sorprendente e imprevisible para el especialista, ya que los siloxanos hidrófilos modificados orgánicamente se emplean más para la estabilización de espuma que para el antiespumado, como describe, por ejemplo, la solicitud de patente DE 10 2008 043343.8 (US 2010 0113633 A1).

35 Por lo tanto, son objeto de la presente invención composiciones que contienen al menos un siloxano de la Fórmula (I) y uno o varios agentes de fluidez, a base de éteres de policarboxilato y/o sulfonatos de melamina, o de sus resinas. Es igualmente objeto de la presente invención el empleo de siloxanos de la Fórmula (I) o de composiciones que contienen al menos un siloxano de la Fórmula (I), así como uno o varios agentes de fluidez, en o para la producción de mezclas de materiales de construcción y su empleo, en especial como antiespumante, así como las correspondientes masas de materiales de construcción.  
40

45 El empleo según la invención de siloxanos de la Fórmula (I) para la producción de mezclas de materiales de construcción tiene la ventaja de que estos siloxanos presentan una buena tolerabilidad/compatibilidad con agentes de fluidez empleados habitualmente. Mediante la buena compatibilidad con los agentes de fluidez se consigue que las composiciones que presentan los siloxanos de la Fórmula (I), así como agentes de fluidez, sean estables durante un tiempo relativamente largo, entendiéndose por estable que las composiciones según la invención son transparentes ópticamente, o bien los componentes no se disgregan después de 90 días a 25°C hasta el punto de que estos componentes se presenten en dos fases, que presentan solo un límite de fase común. Las emulsiones en

las que se presentan ciertamente dos fases, pero están presentes varios límites de fase, se califican de estables en el ámbito de la presente invención.

5 Mediante la buena compatibilidad y estabilidad se consigue que en depósitos de almacenaje no se produzcan gradientes de concentración por encima de la altura del recipiente de almacenamiento. De este modo se asegura que, también en el caso de almacenamiento más largo y a diferente nivel de carga en el recipiente, se puedan siempre extraer del depósito composiciones con las mismas proporciones de concentración.

Otra ventaja de las composiciones según la invención consiste en su buena acción antiespumante.

10 Para la valoración del comportamiento de espumado de las disoluciones acuosas de antiespumantes (a modo de ejemplo de los indicados en la Tabla 4) y de mezclas de agentes de fluidez (a modo de ejemplo de los indicados en la Tabla 5) se pueden agitar las correspondientes mezclas. La degradación de espuma se puede observar a lo largo del tiempo.

Las composiciones según la invención o los siloxanos de la Fórmula (I) presentan una muy buena ventilación en mezclas de materiales de construcción, como mezclas de hormigón o mortero. Además, las mezclas de materiales de construcción presentan una elevada medida de extensión bajo empleo de los preparados según la invención.

15 Otra ventaja de las composiciones según la invención, que contienen uno o varios siloxanos de la Fórmula (I) y uno o varios agentes de fluidez, consiste en su baja toxicidad de siloxanos de la Fórmula (I), ya que se trata de polímeros, de modo que una reabsorción se reduce claramente en comparación con sustancias de bajo peso molecular. A modo de ejemplo, como antiespumante en combinación con agentes de fluidez PCE se emplea frecuentemente fosfato de tributilo (CAS RN 126-73-8; por ejemplo de Lanxess Deutschland GmbH o Merck KGaA),  
20 que porta los tipos de H y P H: 351-302-315 y P: 281-302+350-308+313. Tampoco el fosfato de triisobutilo empleado frecuentemente (CAS RN 126-71-6; igualmente, por ejemplo, de Lanxess Deutschland GmbH o Merck KGaA) se puede considerar una alternativa inofensiva (H: 317-412 y P: P262-273-280-302+352), de modo que los compuestos según la invención representan una clara mejora ante el antecedente de instalaciones de seguridad habituales en obras en el caso de almacenamiento, o bien manejo de los materiales.

25 Puede ser ventajoso que las composiciones según la invención que contienen uno o varios siloxanos de la Fórmula (I) y uno o varios agentes de fluidez contengan agua como otro aditivo.

30 Las composiciones según la invención, que contienen uno o varios siloxanos de la Fórmula (I) y uno o varios agentes de fluidez, a base de éteres de policarboxilato y/o sulfonatos de melamina o de sus resinas, así como empleos en o para la producción de mezclas de materiales de construcción y su empleo, en especial como antiespumantes y/o como agentes de ventilación, se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se limite a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el  
35 ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias tenidas en cuenta, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de valores medios promedio en número. Si se emplean pesos moleculares, si no se indica expresamente lo contrario, se trata de pesos moleculares promedio en peso Mw. Si a continuación o anteriormente se dan datos de contenido (ppm o %), si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso o ppm en peso. En el caso de composiciones, si no se indica lo contrario, los datos de contenido se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores de medición, si no se indica lo contrario, éstos se determinaron a una temperatura de 25°C y una presión de 1013 mbar.

Las composiciones según la invención contienen al menos un siloxano modificado orgánicamente de la Fórmula (I)

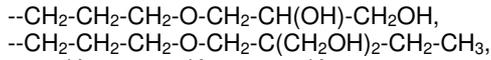
45 
$$M_{a1}M_{a2}^A M_{a3}^B M_{a4}^C D_{b1} D_{b2}^A D_{b3}^B D_{b4}^C T_{c1} T_{c2}^A T_{c3}^B T_{c4}^C Q_{d1}$$
 Fórmula (I)

donde

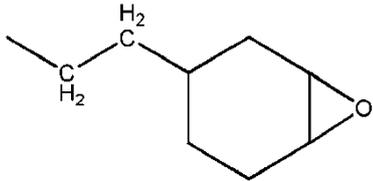
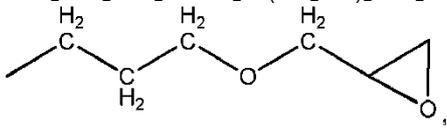
a1 = 0 a 32; preferentemente 0 a 22, en especial mayor que 0 a 12;  
a2 = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial 0;  
a3 = 0 a 32; preferentemente mayor que 0 a 22, en especial 1 a 12;  
50 a4 = 0 a 10; preferentemente 0 a 5, en especial 0;  
b1 = 1 a 600, preferentemente 10 a 500, en especial 20 a 400;  
b2 = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial 0;

- b3 = 0 a 80, preferentemente 0 a 50, en especial mayor que 0 a 10;  
 b4 = 0 a 20, preferentemente 0 a 10, en especial 0;  
 c1 = 0 a 30, preferentemente 1 a 20, en especial 2 a 15;  
 c2 = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial 0;  
 5 c3 = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial 0;  
 c4 = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, en especial 0;  
 d1 = 0 a 15, preferentemente 1 a 12, en especial 2 a 10;
- con la condición de que
- 10 a1 + a2 + a3 + a4 > 3, preferentemente > 4 y;  
 a3 + b3 + c3 ≥ 1, preferentemente > 3 y;  
 c1 + c2 + c3 + c4 > 1, preferentemente > 2, en especial ≥ 3;
- M = [R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>]  
 M<sup>A</sup> = [R<sup>2</sup>R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>]  
 15 M<sup>B</sup> = [R<sup>3</sup>R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>]  
 M<sup>C</sup> = [R<sup>4</sup>R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>]  
 D = [R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>]  
 D<sup>A</sup> = [R<sup>2</sup>R<sup>1</sup><sub>1</sub>SiO<sub>2/2</sub>]  
 D<sup>B</sup> = [R<sup>3</sup>R<sup>1</sup><sub>1</sub>SiO<sub>2/2</sub>]  
 20 D<sup>C</sup> = [R<sup>4</sup>R<sup>1</sup><sub>1</sub>SiO<sub>2/2</sub>]  
 T = [R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>]  
 T<sup>A</sup> = [R<sup>2</sup>SiO<sub>3/2</sub>]  
 T<sup>B</sup> = [R<sup>3</sup>SiO<sub>3/2</sub>]  
 T<sup>C</sup> = [R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub>]  
 25 Q = [SiO<sub>4/2</sub>],  
 R<sup>1</sup> al menos un resto del grupo de restos hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, con 1 a 20 átomos de C, siendo de modo especialmente preferente todos los restos R<sup>1</sup> restos metilo,  
 R<sup>2</sup> un resto hidrógeno, alcoxi, carboxi, hidroxilo o sulfonato, preferentemente un resto hidrógeno, etoxi, metoxi,  
 30 R<sup>3</sup> restos iguales o diferentes del grupo que comprende  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-C(R')<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-(SO)<sub>z</sub>-R"  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>-C(R')<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-R", donde  
 x = 0 a 100, preferentemente mayor que 0 a 50, en especial 1 a 30,  
 35 y = 0 a 100, preferentemente 0 a 50, en especial mayor que 0 a 29  
 z = 0 a 100, preferentemente 0 a 10, en especial 0  
 con la condición de que x pueda ser igual o diferente a y, y para al menos uno de los restos R<sup>3</sup> se considere preferentemente que x sea igual o mayor que y,
- 40 R' independientemente entre sí, igual o diferente a hidrógeno y/o un resto hidrocarburo saturado, insaturado o aromático con 1 a 12 átomos de C, en caso dado con heteroátomos, con restos alquilo o arilo, con restos alquilo halogenado, arilo halogenado, seleccionándose los heteroátomos a partir del grupo que contiene O, N y/o S, y siendo los restos que contienen halógeno preferentemente restos para-clorofenilo o Cl-CH<sub>2</sub>, siendo especialmente preferente un resto CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o un grupo metilo como resto hidrocarburo, siendo de modo especialmente preferente el hidrocarburo un grupo metilo,  
 45 R" significa un resto hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R'" con R'" = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, como por ejemplo un grupo bencilo, el grupo -C(O)NH-R' o -C(O)O-R',  
 preferentemente hidrógeno o metilo,
- 50 SO es un resto óxido de estireno -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- o -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-,  
 R<sup>4</sup> son restos iguales o diferentes del grupo de restos hidrocarburo sustituidos con heteroátomos, lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, en caso dado interrumpidos por heteroátomos,  
 y al menos un agente de fluidez a base de éteres de policarboxilato o sulfonatos o de sus resinas, preferentemente un agente de fluidez a base de éteres de policarboxilato.
- 55 Son preferentes composiciones según la invención que contienen al menos un siloxano modificado orgánicamente de la Fórmula (I), en la que el resto
- 60 R<sup>4</sup> se selecciona a partir del grupo restos hidroxialquilo, hidroxiarilo, aminoalquilo, aminoarilo, carboxialquilo, carboxiarilo, epoxialquilo, epoxiarilo, cloroalquilo, cloroarilo, fluorarilo, cianoalquilo, alcoxisililalquilo,

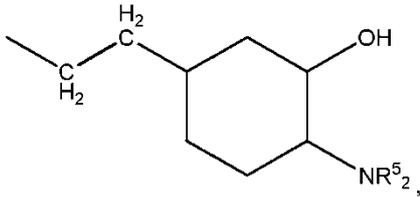
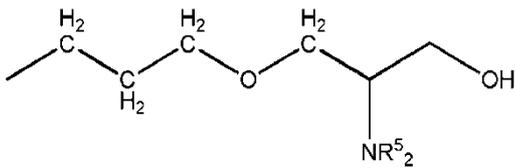
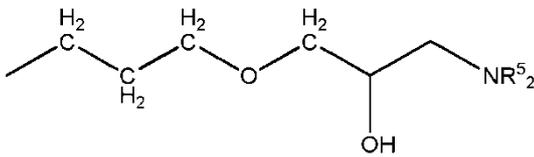
acriloxiarilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo, metacriloxipropilo o vinilo, o restos con grupos nitrógeno cuaternarios, así como los restos



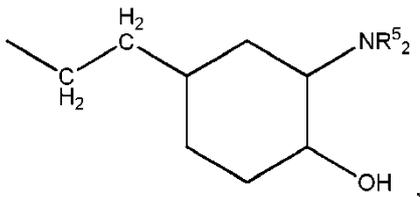
5



10



15

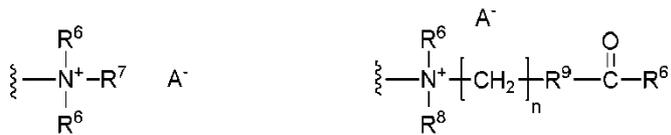


con

R<sup>5</sup> = R<sup>1</sup> y/o hidrógeno.

20

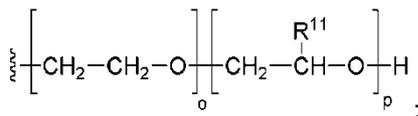
Además son preferentes composiciones según la invención que contienen al menos un siloxano modificado orgánicamente de la Fórmula (I), en los que los restos con grupos nitrógeno cuaternarios se seleccionan a partir del grupo





donde

5  $\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$  = respectivamente de modo independiente entre sí hidrógeno o restos alquilo con 1 a 30 átomos de C o restos de la Fórmula



$\text{R}^9$  restos iguales o diferentes del grupo - O-; -NR<sup>12</sup>-;

10  $\text{R}^{10}$  restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes, en caso dado ramificados, preferentemente etileno o propileno;

$\text{R}^{11}$  restos alquilo, arilo o alcarilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de C, que contienen, en caso dado, funciones éter, preferentemente metilo, etilo o fenilo, en especial metilo;

$\text{R}^{12}$  restos iguales o diferentes del grupo hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de C;

15 con

n = 2 a 18, preferentemente 3;

o = 0 a 30, preferentemente 0 a 10, en especial 1 a 3;

p = 0 a 30, preferentemente 0 a 10, en especial 0;

con la condición de que o pueda ser igual o diferente a p, y o sea preferentemente igual o mayor que p,

20 y

A<sup>-</sup> = contraiones iguales o diferentes para las cargas positivas en los grupos nitrógeno cuaternizados, seleccionados a partir de aniones inorgánicos u orgánicos de los ácidos HA, así como sus derivados.

25 Además son preferentes composiciones que contienen uno o varios siloxanos de la Fórmula (I), cuya funcionalidad amino, presente en caso dado, se presenta como aducto iónico con reactivos próticos H<sup>+</sup>A<sup>-</sup>. El aducto se presenta en forma de una amina protonada con el anión A<sup>-</sup>. Los aniones A<sup>-</sup> son contraiones iguales o diferentes respecto a las cargas positivas en los grupos amino primarios protonados, seleccionados a partir de aniones inorgánicos u orgánicos de los ácidos H<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, así como sus derivados. Son aniones preferentes, a modo de ejemplo, sulfato e hidrogenosulfatos, carbonato e hidrogenocarbonato, acetato y carboxilatos homólogos con cadenas de alquilo lineales o ramificadas, saturadas u olefinicamente insaturadas, carboxilatos aromáticos, carboxilatos formados a partir de aminoácidos, citratos, malonatos, fumaratos, maleatos, succinatos sustituidos y no sustituidos y carboxilatos formados a partir de ácidos hidroxicarboxílicos, como por ejemplo lactato. Los siloxanos de la Fórmula (I) sustituidos con amino y sus aductos iónicos se pueden presentar en equilibrios de disociación según estabilidad del aducto formado.

35 En tanto en el ámbito de esta invención se haga referencia a sustancias naturales, por ejemplo lactato, en principio se indica con ello todos los isómeros, en cada caso son preferentes isómeros que se presentan en la naturaleza, es decir, en el caso aquí citado el L-lactato. Para la definición de sustancias naturales se remite al ámbito del "Dictionary of Natural Products", Chapman and Hall/CRC Press, Taylor and Francis Group, por ejemplo en la realización online de 2011: <http://dnp.chemnetbase.com/>.

40 Los diversos fragmentos de cadenas de siloxano indicadas en la Fórmula (I) pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas pueden estar estructuradas por bloques con un número arbitrario

de bloques y estar sujetas a una secuencia arbitraria o una distribución randomizada, pueden presentar también estructura alternante o formar también un gradiente a través de la cadena, en especial también pueden formar todas las formas mixtas.

5 Los índices numéricos reflejados en este caso y los intervalos de valores de los índices indicados se pueden entender como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas. Ésto se considera también para tales fórmulas estructurales reflejadas exactamente, como por ejemplo para la Fórmula (I) y la Fórmula (II).

10 En relación con esta invención, el fragmento de palabra "poli" comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades recurrentes de uno o varios monómeros en la molécula, sino especialmente también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular, y en este caso poseen un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En esta definición se considera la circunstancia de que, en el campo de la técnica considerado, es habitual denominar tales compuestos polímeros, incluso si no parecen satisfacer la definición de polímero análogamente a las directrices OECD o REACH.

15 Los propios conceptos alcoxileno y oxialquileno, así como en conceptos compuestos, se emplean como sinónimos y significan un resto divalente, cuyo enlace se efectúa a través de un oxígeno y cuyo otro enlace a través de un carbono, entre estos átomos de enlace se encuentra al menos un átomo de carbono.

20 Las medidas por GPC para la determinación de la polidispersidad y de pesos moleculares medios se realizan bajo las siguientes condiciones de medición: combinación de columna SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, tasa de flujo 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de polipropilenglicol.

Los índices de yodo [g de yodo/100 g de muestra] se determinan según el método según Hanus, conocido como método DGF C-V 11 a (53) de la Sociedad Alemana de Grasas, y se transforma en los pesos moleculares  $MG_{JZ}$  de los respectivos poliéteres.

25 Son preferentes composiciones según la invención cuyos siloxanos de la Fórmula (I) están caracterizados por que el resto  $R^3$  se selecciona a partir de un grupo de al menos dos poliéteres diferentes. Son especialmente preferentes siloxanos en los que están presentes al menos tres restos  $R^3$  diferentes, de los que al menos uno porta una función hidroxil en el extremo de la cadena.

Además son preferentes siloxanos en los que al menos un resto  $R^3$  presenta un peso molecular de más de 500 g/mol y preferentemente igual o menor que 8000 g/mol.

30 En el sentido de la presente invención es además ventajoso que las polidispersidades de poliéteres empleados (o bien restos poliéter)  $M_w/M_n$  se sitúen en el intervalo de 1,0 a 1,5 y sus cocientes  $M_n/MG_{JZ}$  y  $M_w/MG_{JZ}$  en el intervalo de 0,7 a 1,3, siendo  $MG_{JZ}$  el peso molecular conocido por el especialista, calculado a partir del índice de yodo.

35 Además son preferentes composiciones según la invención cuyos siloxanos de la Fórmula (I) cumplen las siguientes condiciones,  $a_3+b_3 \neq 0$  y  $a_4+b_4 \neq 0$  con  $x \neq 0$  y  $y \neq 0$ , y seleccionándose  $R^4$  a partir del grupo que comprende (2-trietoxisilil)-1-etilo, carboxialquilo, carboxiarilo, como por ejemplo succinato de monohexilo o ftalato de monohexilo, aminopropilo, (N-aminoetil)-3-aminopropilo, (N-etil)-2-metil-3-aminopropilo y un resto con un grupo nitrógeno cuaternario, como por ejemplo un resto trimetilamoniopropilo.

40 Además son preferentes composiciones según la invención cuyos siloxanos satisfacen la Fórmula (I), para la que se considera  $a_3+b_3 \neq 0$  y  $R^1 =$  resto metilo o resto hidrocarburo con más de 10 átomos de carbono, ascendiendo la proporción molar de restos hidrocarburo con más de 10 átomos de carbono de 10:1 a 100:1.

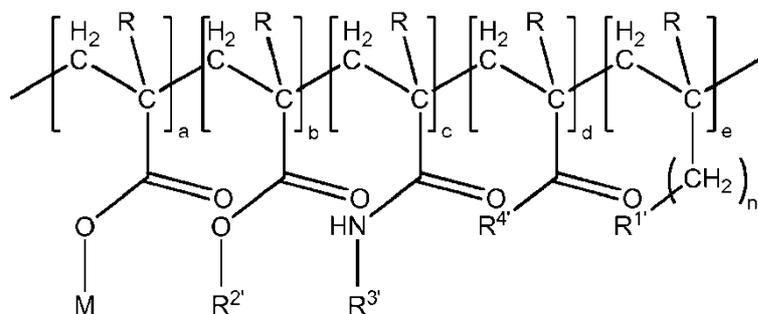
Además son preferentes composiciones según la invención que contienen siloxanos de la Fórmula (I), en las que las proporciones porcentuales en peso de siloxano en el copolímero de siloxano organomodificado se sitúan en 10-90 % en peso, en especial 25-75 % en peso.

45 Los siloxanos de la Fórmula (I) se pueden producir de cualquier modo imaginable. La producción de los siloxanos de la Fórmula (I) se efectúa preferentemente como se describe en los documentos DE 10 2008 043343 (US 2010 0113633 A1), DE 10 2009 003274 (US 2010 0298455 A1), DE 10 2007 055485 (US 2010 0249339 A1) o DE 10 2008 041601 (US 2010 0056649 A1), preferentemente como se describe en el documento DE 10 2008 043343.

En la composición según la invención, la proporción másica de siloxanos de la Fórmula (I), referida a la suma de proporciones másicas de siloxanos y de agentes de fluidez en la composición, asciende preferentemente a 0,01 hasta 10 %, preferentemente a 0,05 hasta 2 %, y de modo especialmente preferente a 0,1 hasta 1 %.

5 Como agentes de fluidez del tipo citado anteriormente se pueden emplear todos los agentes de fluidez que son conocidos por el estado de la técnica [Plank, J.: Current Developments on Concrete Admixtures in Europe. In: Proc. Symposium on Chemical Admixtures in Concrete, Dalian (China) 2004.]. Como agentes de fluidez se emplean preferentemente polímeros de ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados con cadenas laterales de polioxialquileno, los denominados éteres de policarboxilato. Estos éteres de policarboxilato tienen una estructura de polímero en peine. En el caso de los polímeros en peine se trata preferentemente de polímeros en los que las cadenas laterales están unidas a la cadena principal a través de grupos éster, amida, imida y/o éter. Tales agentes de fluidez basados en éteres de policarboxilato se describen en los documentos WO2006133933, US 6620879, US 6211317, US 7425596, US 6893497, US 7238760, US2002/0019459, US 6,267,814, US 6,290,770, US 6,310,143, US 6,187,841, US 5,158,996, US 6,008,275, US 6,136,950, US 6,284,867, US 5,609,681, US 5,494,516; US No. 5,674,929, US 5,660,626, US 5,668,195, US 5,661,206, US 5,358,566, US 5,162,402, US 5,798,425, US No. 15 5,612,396, US 6,063,184, US 5,912,284, US 5,840,114, US 5,753,744, US 5,728,207, US 5,725,657, US 5,703,174, US 5,665,158, US 5,643,978, US No. 5,633,298, US No. 5,583,183, y US 5,393,343. Estos documentos son componente de la presente invención en su totalidad.

Tales éteres de policarboxilato tipo peine se pueden expresar mediante la Fórmula (II)



Fórmula (II)

20 pudiendo el grupo M, según naturaleza del grupo M y condiciones solvatantes, estar unido mediante enlace covalente a iónico, siendo M en el modo de expresión iónico, independientemente entre sí, H<sup>+</sup>, ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion metálico di- o trivalente, ion amonio o grupo amonio orgánico, siendo

n igual a 0 a 2,

25 R, independientemente entre sí en cada caso, hidrógeno o metilo,

R<sup>1'</sup>, independientemente entre sí, un resto oxialquileno sustituido terminalmente con hidrógeno o sustituido en R<sup>5'</sup>, siendo el resto alquileno preferentemente un resto C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> alquileno y/o alcarileno, preferentemente etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno o feniletileno con 2 a 250 repeticiones, preferentemente con 8 a 200 repeticiones, y en especial preferentemente con 10 a 100 repeticiones,

30 R<sup>2'</sup> y R<sup>3'</sup>, independientemente entre sí, alquilo, cicloalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquilarilo con 6 a 20 átomos de carbono o un resto oxialquileno sustituido terminalmente con hidrógeno o R<sup>5'</sup>, estando constituido el resto alquileno por restos C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> alquileno y/o alcarileno, preferentemente etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno con 2 a 250 repeticiones, preferentemente con 8 a 200 repeticiones, y en especial preferentemente con 10 a 100 repeticiones,

35 R<sup>4'</sup>, independientemente entre sí, -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>6'</sup>R<sup>7'</sup> o -OR<sup>8'</sup>NR<sup>9'</sup>R<sup>10'</sup>, siendo R<sup>6'</sup> y R<sup>7'</sup> independientemente entre sí un grupo alquilo, cicloalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o alquilarilo, arilo con 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo hidroxialquilo, como por ejemplo un grupo hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, o un grupo acetoxietilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), hidroxisopropilo (HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), acetoxisopropilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), o formando R<sup>6'</sup> y R<sup>7'</sup> conjuntamente un anillo del que el nitrógeno es una parte, para estructurar un anillo de morfolina o imidazolina,

40 R<sup>5'</sup>, independientemente entre sí, un grupo alquilo, cicloalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquilarilo con 6 a 20 átomos de carbono,

R<sup>8</sup>, independientemente entre sí, un grupo C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>-alquileo,

R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, independientemente entre sí, alquilo, cicloalquilo, hidroxialquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquilarilo con 6 a 20 átomos de carbono,

5 representando los índices a, b, c, d y e la proporción molar de los fragmentos en el éter de policarboxilato tipo peine de la Fórmula (II), para que los índices a, b, c, d y e representen la suma 1. Además, la suma c + d es preferentemente mayor que 0.

La proporción de índices a respecto a b respecto a c respecto a d es preferentemente igual a (0,1 - 0,9) a (0,1 - 0,9) a (0 - 0,8) a (0 - 0,3) a (0 - 0,5).

10 Los fragmentos con los índices a, b, c, d y e de la Fórmula (II) pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas pueden estar estructuradas por bloques con un número arbitrario de bloques y están sujetas a una secuencia arbitraria o una distribución randomizada, éstas también pueden presentar estructura alternante o formar también un gradiente a través de la cadena, en especial también pueden formar todas las formas mixtas en las que, en caso dado, pueden seguir grupos de diferentes distribuciones.

15 Los índices numéricos de la Fórmula (II) reflejados en este caso y los intervalos de valores de los índices indicados se pueden entender como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas.

Los éteres de policarboxilato presentan preferentemente un peso molecular Mw en el intervalo de 3000 - 200000 g/mol, preferentemente 6000 - 100000 g/mol, de modo especialmente preferente 8000 - 50000 g/mol.

20 Los éteres de policarboxilato en el sentido de la invención se seleccionan de modo especialmente preferente, pero no de modo limitado a éstos, a partir de: Mighty 3000S, Mighty 3000H, Mighty 3000R, Mighty 21LV, Mighty 21VS, Mighty 21HF y Mighty 21HP, productos de Kao Corporation; Aqualock FC600S y FC900 Aqualock, productos de Nippon Shokubai Co., Ltd.; MalialimAKM-60F, Malialim EKM-60K and Malialim Y-40, productos de Nippon Oil & Fats Co., Ltd.; serie Rehoplus 25, Reobuild SP (8LS, 8LSR, 8N, 8S, 8R, 8SE, 8RE, 8SB-S, 8SB-M, 8SB-L, 8SB-LL, 8HE, 8HR, 8SV, 8RV), serie Reobuild® (1000, 1004, 2030, 2424, 860 W1, 888 8000S, 8000E, 8000H), serie Glenium® (3030NS, 3400NV, 3000NS, 3200HES, 27, 51, 206, C301, C323, C315), serie ACE (ACE28, 30, 32, 38, 40, 48, 68, 327, 329 y ACE338), serie SKY (SKY501, 503, 505, 517, 528, 555, 573, 578, 582, 583, 584, 591, 592, 593, 657, 658, 659 y SKY910+), SP-8CR, SP-8CN, SP-8N, 8000, SP-8L) y serie Melflux® (1318, 1641, 2453, 2424, 2500, 2510, 2650, 2651 F, 4930, y Melflux 5581), marcas registradas y productos de BASF, BASF Performance Products GmbH, Krieglach, Österreich; serie Sikament® (Sikament 1200N, 1100NT, 1100NTR, 1100NT-PWR, 1100NT-PSK, 2300, 5370 y Sikament 686), serie Viscocrete® (Viscocrete 20 HE, 20 Gold, 111 P, 120 P, 125 P, 225 P, 1020 X, 1035, 1040, 1050, 1051, 1052, 1053, 1055, 1057, 1062, 1063, 1065, 220 HE, 2420, 2500, 2600, 2610, 2620, SC-305, SC-400, 2100, 4100, 6100, 20HE, 3010, 5-500, 5-300, 5 y Viscocrete 20SL), ViscoFlow®-20, Sika GS-1, Sika GS-2, marcas registradas y productos de Sika Deutschland GmbH, Stuttgart, Alemania; serie Muestra (Muestra 2, Muestra 3), Plastol Ultra 109, producto de Euclid Chemical Company, Cleveland, USA; Tuepole HP-8, Tuepole HP-11, Tuepole HP-8R, Tuepole HP-11R, Tuepole HP-11X, Tuepole SSP-104, Tuepole SSP-116, Tuepole HP70, Tuepole NV-G1 y Tuepole NV-G5, productos de Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.; serie ADVA® (ADVA CAST 570, Flow 340, Flow 341, Flow 355, Flow 356, Flow 400, 100 Superplasticizer, ADVA 140, 170, 360, 370, ADVA Cast 500, Cast 530, Cast 540 y ADVA Cast 555, marcas y registradas y productos de W. R. Grace Inc., Cambridge, Massachusetts; serie Sokalan® (HP80, 5009X, 5010X, DS3557, R401), marcas registradas y productos de BASF AG; serie Powerflow (WR, HWR, SR, SD, WD, WD-K) productos de KG Chemical Co., Ltd., Korea; series Dynamon (SP1, SR3), series Vibromix y series Mapeifluid (Mapei), marcas registradas y productos de Mapei S.p.A., Italia; SUPERFLUX®, marcas registradas y productos de Axim Concrete Technologies Inc., Middlebranch, Ohio; y serie Structuro (Structuro 530, 4020805, 11180, 111X, 290, 100HC, 400X, 285, 402, 335 y Structuro 200), productos de Al Gurg Fosroc LLC, Dubai.

45 Las composiciones según la invención pueden presentar otras sustancias constitutivas, en especial disolventes y aglutinantes. Como disolventes, la composición según la invención puede presentar en especial agua o alcoholes mono- o polivalentes monoméricos, oligoméricos o poliméricos, como etilenglicol, propilenglicol, butildiglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol. La composición según la invención presenta preferentemente una cantidad de disolvente tal que la proporción másica de disolvente respecto a siloxanos de la Fórmula (I) asciende de 0,1 a 1 hasta 100 a 1, preferentemente de 0,2 a 1 hasta 20 a 1, y de modo especialmente preferente de 0,3 a 1 hasta 10 a 1.

50 La composición según la invención puede presentar como agente aglutinante, por ejemplo, todos los agentes aglutinantes conocidos en el sector de la construcción. La composición según la invención puede presentar uno o varios de estos agentes aglutinantes. Los agentes aglutinantes preferentes se seleccionan a partir de cemento y

sulfato de calcio (o sus modificaciones que presentan agua de cristalización), como por ejemplo yeso. Los agentes aglutinantes son preferentemente cemento o yeso, de modo especialmente preferente cemento.

5 Como cemento se puede emplear cualquier cemento conocido. Preferentemente se emplea un cemento que contiene al menos un silicato, aluminato y/o ferrita de calcio. Preferentemente se emplea cemento Portland (CEM I), cemento compuesto Portland (CEM II), cemento de altos horno (CEM III), cemento de puzolana (CEM IV) y cemento compuesto (CEM V) o cemento refractario de alúmina, como se describe en la literatura (Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, 2000). La composición presenta preferentemente arena como árido adicional. La arena presenta preferentemente un tamaño de grano máximo de 4 mm. El tamaño de grano se puede determinar mediante tamizado simple.

10 Además o en lugar de arena, preferentemente además de arena, la composición según la invención también puede presentar grava. La grava empleada presenta preferentemente un tamaño de grano mínimo de más de 4 mm.

Otros áridos apropiados, que pueden estar contenidos en las composiciones según la invención, se pueden extraer, por ejemplo, de Römpp Chemielexikon, editorial Georg Thieme, 2011, bajo la palabra clave árido de hormigón (reconocimiento de documento RD-02-01140).

15 La proporción másica de áridos respecto a la mezcla de agente de fluidez y siloxanos de la Fórmula (I) asciende preferentemente a 10 a 1 hasta 100000 a 1, preferentemente de 20 a 1 hasta 10000 a 1, y de modo especialmente preferente de 100 a 1 hasta 1000 a 1.

20 Otros componentes de las composiciones antiespumantes hidrófilas según la invención pueden ser retardadores, como gluconatos, tartratos o fosfonatos, aceleradores, como carbonato de litio, aditivos anticreación, como alcoholes mono- o polivalentes, agentes conservantes, pigmentos, como dióxido de titanio, o pigmentos orgánicos, agentes de protección contra heladas, como cloruros, polímeros, como acrilatos, aditivos para el tratamiento subsiguiente interno, agentes espesantes orgánicos e inorgánicos, como almidón o bentonita, agentes de hidrofobización, como silanos, siloxanos, aceites de siloxano, o sales de ácidos grasos.

25 La producción de las composiciones según la invención se puede efectuar mediante mezclado simple, preferentemente bajo agitación. La producción se puede efectuar en procedimiento discontinuo o continuamente. La producción de la composición se efectúa preferentemente a una temperatura de 0°C a 130°C, preferentemente 5 °C a 60 °C, de modo especialmente preferente a la respectiva temperatura externa en el lugar de producción.

30 La composición según la invención puede ser, por ejemplo, una mezcla de materiales de construcción, preferentemente una mezcla de mortero u hormigón. Éste es el caso en especial cuando la composición según la invención contiene agentes aglutinantes que presentan cemento y/o sulfato de calcio (o sus modificaciones que presentan agua de cristalización), así como, en caso dado, uno o varios áridos.

35 Las composiciones según la invención o los siloxanos de la Fórmula (I) como se describen anteriormente se pueden emplear como o para la producción de mezclas de materiales de construcción o materiales de construcción, en especial mezclas de mortero o mezclas de hormigón. Las mezclas de hormigón se pueden emplear para la producción de morteros u hormigón. Por lo tanto, también son objeto de la presente invención materiales de construcción, o bien mezclas de materiales de construcción, en especial mezclas de mortero, mezclas de hormigón o piezas acabadas, preferentemente piezas acabadas, como por ejemplo piezas acabadas de hormigón o placas de pladur, para cuya producción se empleó una composición según la invención, o bien correspondientes materiales de construcción, o bien piezas acabadas que presentan las composiciones según la invención.

40 **Ejemplos:**

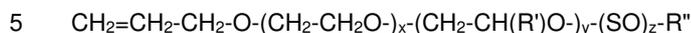
**Ejemplo 1: producción de polietersiloxanos**

Poliéteres empleados

45 La producción de poliéteres se efectuó según los métodos conocidos del estado de la técnica, como se describen en el documento EP2182020 y los documentos citados en el mismo. La determinación de pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$  se efectuó mediante cromatografía de permeación en gel bajo las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, tasa de flujo 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de polipropilenglicol (76 a 60 000 g/mol).

Los índices de yodo [g de yodo/100 g de muestra] se determinan según el método según Hanus, conocido como método DGF C-V 11 a (53) de la Sociedad Alemana de Grasas, y se transforma en los pesos moleculares  $MG_{JZ}$  de los respectivos poliéteres.

Los poliéteres empleados según la invención de la Fórmula

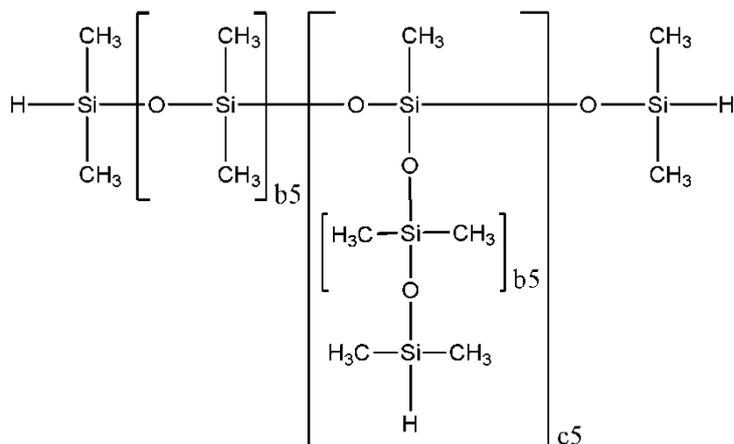


son

- PE1a:  $R' = CH_3, R'' = H, z = 0, x = 14, y = 3,73,$   
 $MG_{JZ} = 893,7 \text{ g/mol}, Mn = 798 \text{ g/mol}, Mw = 874 \text{ g/mol}$   
 10 PE1b:  $R' = CH_3, R'' = CH_3, z = 0, x = 14, y = 3,73,$   
 $MG_{JZ} = 860,4 \text{ g/mol}, Mn = 817 \text{ g/mol}, Mw = 880 \text{ g/mol}$   
 PE2a:  $R' = CH_3, R'' = H, z = 0, x = 13,6, y = 14,2,$   
 $MG_{JZ} = 1410,1 \text{ g/mol}, Mn = 1266 \text{ g/mol}, Mw = 1368 \text{ g/mol}$   
 PE2b:  $R' = CH_3, R'' = CH_3, z = 0, x = 13,6, y = 14,2,$   
 15  $MG_{JZ} = 1458,7 \text{ g/mol}, Mn = 1260 \text{ g/mol}, Mw = 1383 \text{ g/mol}$   
 PE2c:  $R' = CH_3, R'' = CH_3, z = 0, x = 13,6, y = 14,2,$   
 $MG_{JZ} = 1492,3 \text{ g/mol}, Mn = 1261 \text{ g/mol}, Mw = 1378 \text{ g/mol}$   
 PE3a:  $R' = CH_3, R'' = H, z = 0, x = 41, y = 43,$   
 $MG_{JZ} = 4532,3 \text{ g/mol}, Mn = 3500 \text{ g/mol}, Mw = 4315 \text{ g/mol}$   
 20 PE3b:  $R' = CH_3, R'' = H, z = 0, x = 37, y = 39,$   
 $MG_{JZ} = 3845,5 \text{ g/mol}, Mn = 2844 \text{ g/mol}, Mw = 3727 \text{ g/mol}$   
 PE3c:  $R' = CH_3, R'' = CH_3, z = 0, x = 37, y = 39,$   
 $MG_{JZ} = 3678,4 \text{ g/mol}, Mn = 2891 \text{ g/mol}, Mw = 3617 \text{ g/mol}$   
 25 PE3d:  $R' = CH_3, R'' = CH_3, z = 0, x = 37, y = 39,$   
 $MG_{JZ} = 3788,1 \text{ g/mol}, Mn = 2918 \text{ g/mol}, Mw = 3634 \text{ g/mol}$

Siloxanos de hidrógeno empleados según la invención:

La producción de siloxanos de hidrógeno se efectuó como se describe en el documento EP 1439200 B1 en el Ejemplo 1. Los siloxanos de hidrógeno empleados se definen según la siguiente fórmula,



30

siendo

$b_5 = 1$  a 600, preferentemente 10 a 500, en especial 20 a 400,

y

$c_5 = 0$  a 30, preferentemente 1 a 20, en especial 2 a 15.

35 SIL1:  $b_5 = 68, c_5 = 5; 1,17$  equivalentes de SiH / kg

## ES 2 744 191 T3

SIL2: b5 = 350, c5 = 5; 0,24 equivalentes de SiH / kg

SIL3: b5 = 74, c5 = 7; 1,32 equivalentes de SiH / kg

Polietersiloxanos empleados según la invención:

5 La producción de polietersiloxanos indicados en la Tabla 1 se efectuó como se describe en el documento WO 2009/065644 en el Ejemplo 7 por medio de las pesadas de la Tabla 1.

Tabla 1: pesadas para la producción de polietersiloxanos según el Ejemplo 1 empleados según la invención

Ejemplo de síntesis	Pesada de siloxano	Pesadas de poliéteres individuales		
S1	51,6 g de SIL1	25,3 g de PE1b	23,6 g de PE2b	134,0 g de PE3c
S2	51,6 g de SIL1	25,3 g de PE1b	23,6 g de PE2b	165,2 g de PE3a
S3	144,5 g de SIL2	14,7 g de PE1b	13,8 g de PE2b	78,2 g de PE3c
S4	114,6 g de SIL3	61,1 g de PE1b	58,3 g de PE2c	332,7 g de PE3d
S5	114,6 g de SIL3	58,8 g de PE1a	55,05 g de PE2a	337,78 g de PE3b

### Ejemplo 2: composiciones

10 Las composiciones según la invención se produjeron mediante reunión de cantidades correspondientes a temperatura ambiente y breve agitación, rotación o sacudida.

Tabla 2: composiciones según la invención que contienen al menos un siloxano según la invención y al menos un agente de fluidez a base de éteres de policarboxilato, los números indican la proporción de siloxano en la composición en % en peso.

	Siloxano según la invención				
	S1	S2	S3	S4	S5
Agente de fluidez					
Sika GS-1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Meflux 1318	0,2	0,4	0,4	0,2	0,4
Rheoplus 25	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Sika GS-2	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3
Plastol Ultra 109	0,4	0,15	0,15	0,15	0,4
Dynamon SP1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3
Meflux 2500	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5
Muestra 3	0,25	0,25	0,15	0,15	0,15
Viscocrete1053	0,35	0,35	0,35	0,25	0,25
Dynamon SR3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3
Muestra 2	0,2	0,2	0,66	0,66	0,66

15 El producto Produkt BASF MVA 2500 L se ha sustituido por BASF Meflux 2500 por BASF.

**Ejemplo 3: empleo de las composiciones**

En la Tabla 3 se indican los antiespumantes empleados en los ejemplos. En el caso del antiespumante E1 a E5 se trata de siloxanos de la Fórmula (I).

Tabla 3: antiespumantes empleados

Antiespumante		
E1	Ejemplo de síntesis S1	según la invención
E2	Ejemplo de síntesis S2	según la invención
E3	Ejemplo de síntesis S3	según la invención
E4	Ejemplo de síntesis S4	según la invención
E5	Ejemplo de síntesis S5	según la invención
E6	Tego Antifoam MR 2132, Evonik Industries AG	no según la invención sin adición de E1-E5
E7	Tego IS 9520, Evonik Industries AG	no según la invención sin adición de E1-E5
E8	Tego IS 9500, Evonik Industries AG	no según la invención sin adición de E1-E5

5

**Ejemplo 3a: verificación de la solubilidad de antiespumantes**

10

La solubilidad de antiespumantes se analizó en agua, así como en agentes de fluidez basados en éter de policarboxilato. En este caso, los componentes se introdujeron con agitación a temperatura ambiente, en las respectivas proporciones porcentuales másicas, en agua, o bien el agente de fluidez, sin cizallamiento especial en el vaso de muestra con un agitador magnético de laboratorio de la firma IKA. Se definieron como no solubles componentes antiespumantes que se separan de la fase polar, o incluso no se emulsionan tras desconexión del agitador. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4: solubilidad en agua de los componentes antiespumantes a temperatura ambiente según el Ejemplo 3a

Muestra	2g / 30 g (al 6,25 % en peso)	al 10 %	al 20 %	al 30 %
E1	soluble (clara)	soluble (clara)	soluble (clara)	soluble (clara)
E6	separación de fases visible tras 10 min	/	/	/
E7	separación de fases visible tras 10 min	/	/	/

Los antiespumantes E6 y E7 se han mostrado no hidrosolubles como antiespumantes no según la invención.

15 Tabla 5: solubilidad de antiespumantes en agentes de fluidez a temperatura ambiente (23°C) según el Ejemplo 3a

Muestra	Agente de fluidez	Solubilidad al 0,4 % en peso en el agente de fluidez
E1	Sika® ViscoCrete®-1051	soluble (clara)
E6	Sika® ViscoCrete®-1051	separación de fases visible tras 10 min
E7	Sika® ViscoCrete®-1051	separación de fases visible tras 10 min
E1	BASF MVA 2500 L	soluble (turbia)
E6	BASF MVA 2500 L	separación de fases visible tras 10 min
E7	BASF MVA 2500 L	separación de fases visible tras 10 min

Todas las disoluciones acuosas (Tabla 4) y mezclas de agentes de fluidez (Tabla 5) se agitaron a mano en un vaso con tapa roscada de 50 ml durante 15 segundos de manera intensiva para valorar ópticamente el comportamiento

de espumado. En todos los casos, la formación de espuma se reduce claramente frente al valor obtenido mediante ensayo en blanco, y además se puede observar una degradación de espuma muy rápida.

**Ejemplo 3b: producción de una masa de mortero para la determinación del contenido en aire y la medida de extensión en ajuste a la norma DIN 18555 T2**

5 En la caldera de agitación de un mezclador Hobart se pesaron los componentes pulverulentos de la mezcla de mortero. La caldera se fijó en el mezclador Hobart y se aseguró. Para la reducción de polvo se colocó un paño de material no tejido sobre la rejilla protectora. La mezcla anhidra se mezcló a continuación durante dos minutos en la fase de agitación 1. Los aditivos líquidos se añadieron al agua de amasado, y esta mezcla se añadió a la mezcla anhidra en la misma fase de agitación (fase 1), y a continuación se agitó adicionalmente dos minutos.

10 Para obtener una entrada de aire más elevada, a continuación se procedió de la siguiente manera: en primer lugar se apagó el motor de agitación. Se agitó a mano el precipitado producido eventualmente (en tanto esté presente), y a continuación se aumentó la fase de agitación a la fase 2. El agitador se puso en funcionamiento de nuevo, y la mezcla se entremezcló durante dos minutos con la fase de agitación más elevada ajustada.

Los componentes empleados y sus proporciones se pueden extraer de la Tabla 6.

15 **Ejemplo 3c: determinación del contenido en aire porcentual y de la medida de extensión (ABM) en la mesa de compactado en ajuste a la norma DIN 18555 T2**

La masa de mortero acabada del Ejemplo 2 se introdujo en el recipiente del aparato de medición de poros de aire (tipo Testing, número de serie 2558, fabricante tecnotest, IT), y se alisó; el resto se almacenó para la determinación de la medida de extensión. Después se colocó la parte superior del aparato, se cerró el aparato y se cargó con agua destilada. Después se bombeó aire en la parte superior del recipiente y se ajustó la presión de modo que el indicador de escala estaba en la raya correspondiente a cero. Se descomprimió el sistema a través de una válvula y se leyó el contenido en aire (en % en volumen) en el indicador.

25 El resto de la mezcla de mortero se introdujo en el molde sobre la mesa de extensión y se alisó de nuevo (relleno correcto del molde). Después se elevó el molde de la mesa de extensión y se giró la manivela en el aparato de extensión 15 veces en el intervalo de 10 segundos; en cada giro de la manivela se provocó un proceso de golpeteo debido al modo de construcción helicoidal, que condujo a una extensión de la masa de mortero. Tras el proceso se midió el diámetro de la "torta" extendida por medio de una línea a lo largo de dos ejes situados en ángulo recto entre sí, y se determinó el valor medio.

30 Los resultados de medición se pueden extraer de la Tabla 6 y muestran que la adición de un agente de fluidez de PCE a una mezcla de mortero constituida por arena, cemento y agua mejora el comportamiento de fluidez – calculado en la medida de expansión ABM (diámetro de la muestra de mortero en mm) -, pero aumenta simultáneamente la entrada de aire – calculada en el contenido en aire (en % en volumen).

35 La adición de antiespumantes reduce el contenido en aire. En especial las composiciones según la invención que contienen un siloxano de la Fórmula (I) y un agente de fluidez de PCE muestran un comportamiento ventajoso respecto al contenido en aire, comportamiento de fluidez y compatibilidad de la composición según la invención en contrapartida a composiciones no según la invención.

Como arena se empleó una arena normalizada según la norma EN196-1 de la firma Normensand GmbH, Beckum. Como cemento se empleó un cemento Portland de la firma Phoenix (RM CEM I 42,5R). Como agente de fluidez MVA 2500 L de la firma BASF SE (nueva denominación Meflux 2500) y Viscocrete 1053 de la firma Sika.

40 Tabla 6: composiciones y resultados de medición de las masas de mortero analizadas según el Ejemplo 3c

Pesadas:	Cantidad [g]	Contenido en aire [% en volumen]	ABM [mm]	Cantidad [g]	Contenido en aire [% en volumen]	ABM [mm]
Arena	2700			2700		
Cemento	900			900		
Agua	405			360		

ES 2 744 191 T3

Pesadas:	Cantidad [g]	Contenido en aire [% en volumen]	ABM [mm]	Cantidad [g]	Contenido en aire [% en volumen]	ABM [mm]
Sin agente de fluidez		5,0	125			
Agente de fluidez firma BASF	4,50	19,0	270	4,50	17,0	118
Con agente de fluidez y con antiespumante						
E8				0,0113	6,5	150
Fosfato de tributilo				0,0113	7,8	150
E1	0,0113	8,5	294	0,0113	8,5	155
E2				0,0113	7,0	147
E3				0,0113	6,0	150

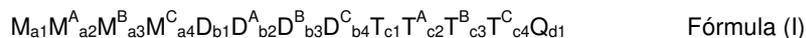
Pesadas:	Cantidad [g]	Contenido en aire [% en volumen]	ABM [mm]	Apariencia
Arena	2700			
Cemento	900			
Agua	405			
Sin agente de fluidez		5,0	125	clara, homogénea
Agente de fluidez firma Sika	4,50	25,0	220	clara, homogénea
Con agente de fluidez y con antiespumante				
E8	0,0113	7,5	178	turbia, homogénea
E4	0,0113	17,0	195	turbia, homogénea
E5	0,0113	16,5	190	turbia, homogénea
E8 / E4; mezcla (1:1)	0,0113	8,0	178	ligeramente turbia, homogénea
E8 / E5 mezcla (1:1)	0,0113	8,0	174	ligeramente turbia, homogénea

Como apariencia se valoraron el agente de fluidez puro, así como las mezclas de las cantidades indicadas de antiespumante y agente de fluidez después de tres días en reposo a temperatura ambiente.

5

## REIVINDICACIONES

1.- Composición que contiene al menos un siloxano modificado orgánicamente de la Fórmula (I)



5 donde

$$a1 = 0 \text{ a } 32,$$

$$a2 = 0 \text{ a } 10,$$

$$a3 = 0 \text{ a } 32,$$

$$a4 = 0 \text{ a } 10,$$

10  $b1 = 1 \text{ a } 600,$

$$b2 = 0 \text{ a } 10,$$

$$b3 = 0 \text{ a } 80,$$

$$b4 = 0 \text{ a } 20,$$

15  $c1 = 0 \text{ a } 30,$

$$c2 = 0 \text{ a } 10,$$

$$c3 = 0 \text{ a } 10,$$

$$c4 = 0 \text{ a } 10,$$

$$d1 = 0 \text{ a } 15,$$

20 con la condición de que

$$a1 + a2 + a3 + a4 > 3, y;$$

$$a3 + b3 + c3 \geq 1, y;$$

$$c1 + c2 + c3 + c4 > 1,$$

25  $M = [R^1_3SiO_{1/2}]$

$$M^A = [R^2R^1_2SiO_{1/2}]$$

$$M^B = [R^3R^1_2SiO_{1/2}]$$

$$M^C = [R^4R^1_2SiO_{1/2}]$$

$$D = [R^1_2SiO_{2/2}]$$

$$D^A = [R^2_1R^1_1SiO_{2/2}]$$

30  $D^B = [R^3_1R^1_1SiO_{2/2}]$

$$D^C = [R^4_1R^1_1SiO_{2/2}]$$

$$T = [R^1SiO_{3/2}]$$

$$T^A = [R^2SiO_{3/2}]$$

$$T^B = [R^3SiO_{3/2}]$$

35  $T^C = [R^4SiO_{3/2}]$

$$Q = [SiO_{4/2}],$$

$R^1$  al menos un resto del grupo de restos hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, con 1 a 20 átomos de C,

$R^2$  un resto hidrógeno, alcoxi, carboxi, hidroxilo o sulfonato,

40  $R^3$  restos iguales o diferentes del grupo que comprende  
 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2O)_x-(CH_2-C(R^1)_2O)_y-(SO)_z-R''$   
 $-CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2O)_x-(CH_2-C(R^1)_2O)_y-R''$ , donde

$$x = 0 \text{ a } 100,$$

$$y = 0 \text{ a } 100,$$

45  $z = 0 \text{ a } 100,$

con la condición de que x pueda ser igual o diferente a y, y para al menos uno de los restos  $R^3$  se considera preferentemente que x sea igual o mayor que y,

50  $R'$  independientemente entre sí, igual o diferente a hidrógeno y/o un resto hidrocarburo saturado, insaturado o aromático con 1 a 12 átomos de C, en caso dado con heteroátomos, con restos alquilo o arilo, con restos alquilo halogenado, arilo halogenado, seleccionándose los heteroátomos a partir del grupo que contiene O, N y/o S, y siendo los restos que contienen halógeno preferentemente restos para-clorofenilo o Cl-CH<sub>2</sub>, siendo especialmente preferente un resto CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o un grupo metilo como resto hidrocarburo,

R" un resto hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R'" con R'" = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, como por ejemplo un grupo bencilo, el grupo -C(O)NH-R' o -C(O)O-R',

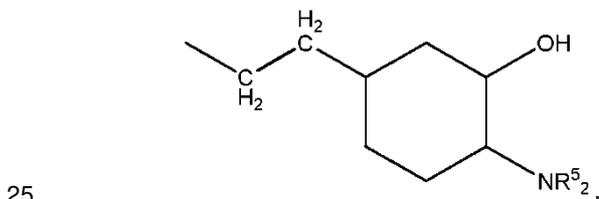
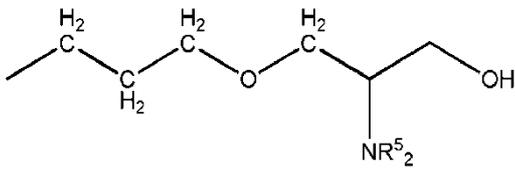
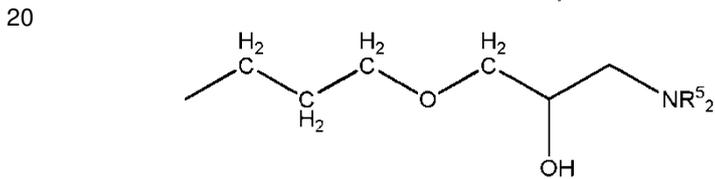
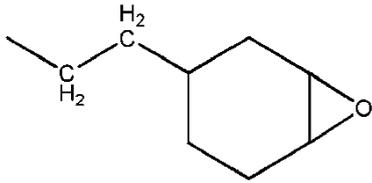
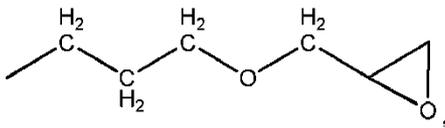
SO es un resto óxido de estireno -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- o -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-,

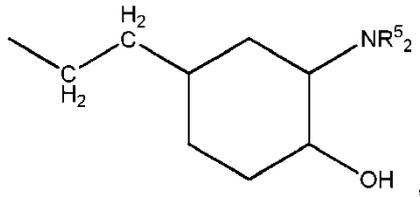
5 R<sup>4</sup> son restos iguales o diferentes del grupo de restos hidrocarburo sustituidos con heteroátomos, lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, en caso dado interrumpidos por heteroátomos, y al menos un agente de fluidez a base de éteres de policarboxilato o sulfonatos de melamina o de sus resinas.

2.- Composiciones según la reivindicación 1, caracterizada por que el resto

10 R<sup>4</sup> se selecciona a partir del grupo restos hidroxialquilo, hidroxiarilo, aminoalquilo, aminoarilo, carboxialquilo, carboxiarilo, epoxialquilo, epoxiarilo, cloroalquilo, cloroarilo, fluoralquilo, cianoalquilo, alcoxisililalquilo, acriloxiarilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo, metacriloxipropilo o vinilo, o restos con grupos nitrógeno cuaternarios, así como los restos

15 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>OH,  
CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,

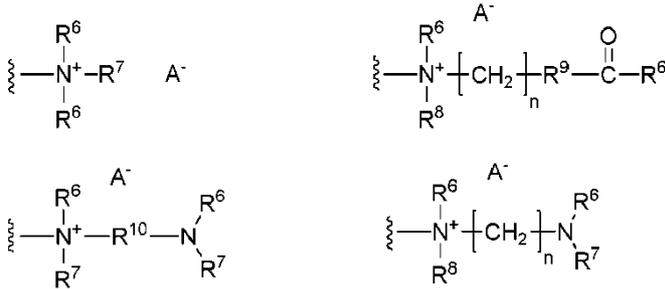




con

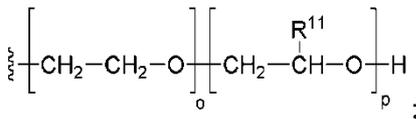
$R^5 = R^1$  y/o hidrógeno.

5 3.- Composiciones según la reivindicación 2, caracterizadas por que los restos con grupos nitrógeno cuaternarios se seleccionan a partir del grupo



10 donde

$R^6, R^7, R^8$  = respectivamente de modo independiente entre sí hidrógeno o restos alquilo con 1 a 30 átomos de C o restos de la Fórmula



- 15  $R^9$  restos iguales o diferentes del grupo - O-; -NR<sup>12</sup>-;
- $R^{10}$  restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes, en caso dado ramificados, preferentemente etileno o propileno;
- 20  $R^{11}$  restos alquilo, arilo o alcarilo iguales o diferentes con 1 a 30 átomos de C, que contienen, en caso dado, funciones éter, preferentemente metilo, etilo o fenilo, en especial metilo;
- $R^{12}$  restos iguales o diferentes del grupo hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de C;

con

n = 2 a 18,

25 o = 0 a 30,

p = 0 a 30,

con la condición de que o pueda ser igual o diferente a p, y o sea preferentemente igual o mayor que p,

y

30 A<sup>-</sup> = contraiones iguales o diferentes para las cargas positivas en los grupos nitrógeno cuaternizados, seleccionados a partir de aniones inorgánicos u orgánicos de los ácidos HA, así como sus derivados.

- 4.- Composición según la reivindicación 1 a 3, caracterizada por que la proporción másica de siloxanos de la Fórmula (I), referida a la suma de proporciones másicas de siloxanos de la Fórmula (I) y el agente de fluidez asciende a 0,01 hasta 10 %.
- 5 5.- Composición según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición presenta un agente aglutinante, como sulfato de calcio o cemento.
- 6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada por que es una mezcla de materiales de construcción.
- 7.- Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que es una mezcla de mortero o una mezcla de hormigón.
- 10 8.- Empleo de siloxanos de la Fórmula (I) como se definen en las reivindicaciones precedentes o de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 7 como o para la producción de mezclas de materiales de construcción o materiales de construcción.