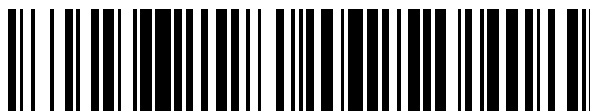


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 124**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2016 PCT/US2016/037209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16205120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2016 E 16812203 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3307689**

54 Título: **Optimización de mezclas de policarboxilato para composiciones cementosas**

30 Prioridad:

15.06.2015 US 201514739142
05.02.2016 US 201615016877

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2020

73 Titular/es:

GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
62 Whittemore Avenue
Cambridge, MA 02140, US

72 Inventor/es:

KUO, LAWRENCE, L.;
ST JEAN, KEITH;
LEMMA, YOHANNES, K.;
TREGGER, NATHAN, A.;
KLAUS, STEPHEN, P.;
FERRAZ, DANILA, F.;
RIEDER, KLAUS.ALEXANDER y
ESTEPHANE, PIERRE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 774 124 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

Optimización de mezclas de policarboxilato para composiciones cementosas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la modificación de propiedades en materiales cementosos hidratables; y, más particularmente, desvela una composición de mezcla y un método que implican tres polímeros de policarboxilato de polioxialquileno distintos para conseguir trabajabilidad y retención de asentamiento en una mezcla de hormigón que puede contener o no contener una arcilla que de otro modo disminuiría la eficacia de dosificación de los policarboxilatos usados como dispersantes en la mezcla de hormigón.

Campo de la invención

15 En el documento de Patente de Estados Unidos n.º 8.685.156 (propiedad de W. R. Grace & Co.-Conn.), Koyata *et al.* desvelaron que el uso de compuestos policatiónicos en combinación con compuestos hidroxicarboxílicos mejoró la retención de asentamiento en hormigones que tienen agregados que contienen arcilla, en los que la arcilla absorbe o disminuye la eficacia de dosificación de los superplastificantes de policarboxilato.

20 En el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º US 2014/0323614 A1 (propiedad de Lafarge), Villard *et al.* desvelaron una mezcla para tratar hormigón que incluía un agente inerte para neutralizar al menos parcialmente los efectos nocivos de las impurezas en la trabajabilidad del hormigón, un primer superplastificante que era diferente del agente inerte, y un segundo superplastificante que era diferente del primer superplastificante y el agente inerte. Los dos superplastificantes enseñados por Villard *et al.* diferían en que uno de los superplastificantes tenía una acción plastificante de pico que se desarrollaba después del pico de la acción plastificante del otro superplastificante.

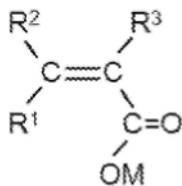
30 El documento XP028424142, Plank *et al.*, "Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers", Cem. Concr. Res., 42, (2012), 847-854 examina la interacción de dos policarboxilatos que tienen una densidad de carga diferente en composiciones cementosas que contienen arcilla.

35 Los presentes inventores creen que es necesario un aditivo superplastificante nuevo e inventivo para modificar el hormigón, en particular cuando están presentes contaminantes de arcilla.

Sumario de la invención

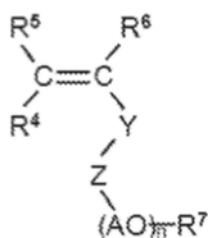
40 La presente invención proporciona una composición de mezcla nueva para la mejora del desarrollo de asentamiento y la retención de asentamiento en composiciones cementosas hidratables, tales como hormigón, en especial cuando está presente un contaminante de arcilla. Mediante la combinación de tres polímeros de carboxilato de polioxialquileno distintos, los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que la trabajabilidad (asentamiento) y la retención de trabajabilidad del hormigón mejoraron de forma significativa, en especial cuando estaba presente arcilla. En vista del hecho de que los compuestos que contienen cloruro tales como epiclorohidrina-dimetilamina (EPI-DMA) se están usando ampliamente para la inertización de la arcilla, el hecho de que la presente invención no requiera el uso de compuestos que contienen cloruro es ventajoso.

50 Una composición aditiva a modo de ejemplo de la presente invención para la modificación de una composición cementosa hidratable, comprende: tres polímeros de carboxilato diferentes, identificados en el presente documento como Polímero I, Polímero II y Polímero III, obteniéndose cada uno de dichos polímeros a partir de los Componentes de monómero A, B y C, en la que el Componente A es un monómero de ácido carboxílico insaturado representado por la fórmula estructural 1,



[fórmula 1];

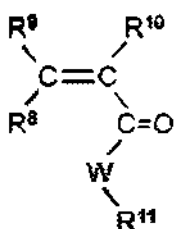
55 El Componente B es un monómero de polioxialquileno representado por la fórmula estructural 2:



[fórmula 2];

El Componente C es un monómero de éster o amida de carboxilato insaturado representado por la fórmula estructural 3:

5



[fórmula 3];

en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, y R¹⁰ representan cada uno individualmente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₄, o un grupo -COOM en el que M representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino; Y representa -(CH₂)_p- en la que "p" representa un número entero de 0 a 6; Z representa un grupo -O-, -COO-, -OCO-, -COHN- o -NHCO-; -(AO)_n representa grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno, grupos de óxido de butileno, repetitivos, o una mezcla de los mismos; "n" representa el número medio de grupos repetitivos -(AO)- y es un número entero de 10 a 250; W representa un átomo de oxígeno o un grupo -NH-, y R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo hidroxialquilo C₂-C₁₀; en la que, en el Polímero I, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 2:1:0 a 5:1:0; y además en la que, en el Polímero II, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 0,1:1:0 a 2:1:0; y además en la que, en el Polímero III, la relación molar del Componente A con respecto a la suma de los Componentes B y C está en el intervalo (A:B + C) de 0,3:1 a 3:1.

20 La presente invención también proporciona métodos en los que las composiciones cementosas hidratables se modifican usando los Polímeros I, II, y III que se han descrito anteriormente, y también proporciona composiciones cementosas obtenidas mediante el uso de los polímeros que se han descrito anteriormente.

25 En lo sucesivo en el presente documento, se describen con mayor detalle ventajas y beneficios adicionales de la invención.

Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo

30 Se ha de entender que una descripción particular de un compuesto en su forma ácida (por ejemplo, ácido policarboxílico, ácido glucónico, etc.), cuando el contexto lo permita, incluye la forma de sal (por ejemplo, policarboxilato, gluconato); y, por el contrario, se ha de entender que una descripción de un compuesto en su forma de sal incluye su forma ácida.

35 Las expresiones composición "de cemento" y "cementosa", como se usan en el presente documento, incluyen cemento hidratable y cemento Portland que se produce por pulverización de clínker que consiste en silicatos de calcio hidráulicos y una o más formas de sulfato de calcio (por ejemplo, yeso) como aditivo intermedio. Por lo general, el cemento Portland se combina con uno o más materiales cementosos suplementarios, tales como cemento Portland, cenizas volantes, escoria granulada de alto horno, piedra caliza, puzolanas naturales, o las mezclas de los mismos, y se proporcionan en forma de una mezcla. El término "cementoso" se refiere a materiales que comprenden cemento Portland o que de otro modo funcionan como aglutinantes para mantener conjuntamente agregados finos (por ejemplo, arena), agregados gruesos (por ejemplo, piedra triturada, roca, grava), o las mezclas de los mismos.

45 El término "hidratable" se refiere a cemento o materiales cementosos que se endurecen mediante la interacción química con agua. El clínker de cemento Portland es una masa parcialmente fusionada que está compuesta principalmente por silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son esencialmente una mezcla de silicato de tricalcio (3CaO•SiO₂, "C₃S" en la notación de compuestos químicos de cemento) y silicato de dicalcio (2CaO•SiO₂, "C₂S") en los que el primero es la forma principal, con cantidades menores de aluminato de tricalcio (3CaO•Al₂O₃, "C₃A") y aluminoferrita de tetracalcio (4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃, "C₄AF"). Véase, por ejemplo, Dodson, Vance H., Concrete

Admixtures (Van Nostry Reinhold, Nueva York NY 1990), página 1.

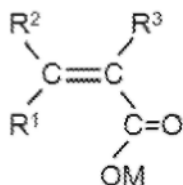
El término "hormigón" se usará en el presente documento en general para referirse a una mezcla cementosa hidratada que comprende agua, cemento, arena, habitualmente un agregado grueso tal como piedra triturada, roca, grava y mezclas químicas opcionales.

El término "arcilla", como se usa en el presente documento, se referirá a arcillas que nacen o se transportan mediante agregados tales como arena y/o agregados gruesos tales como grava triturada, roca o piedra. La presente invención se refiere a un tratamiento de todos los tipos de arcillas. Las arcillas pueden incluir, pero no se limitan a, arcillas hinchables de tipo 2:1 (tal como arcillas de tipo como esmectita) o también de tipo 1:1 (tal como caolinita) o de tipo 2:1:1 (tal como clorita). El término "arcillas" se refiere a silicatos de aluminio y/o magnesio, incluyendo filosilicatos que tienen una estructura laminar; pero el término "arcilla" como se usa en el presente documento también puede referirse a arcillas que no tienen tales estructuras, tales como arcillas amorfas.

La presente invención tampoco se limita a las arcillas que absorben superplastificantes de polioxialquileo (tales como los que contienen grupos de óxido de etileno ("EO") y/o grupos de óxido de propileno ("PO")), sino que también incluye arcillas que afectan directamente a las propiedades de los materiales de construcción, ya sea en estado húmedo o endurecido. Las arcillas que se encuentran habitualmente en las arenas incluyen, por ejemplo, montmorillonita, illita, caolinita, moscovita y clorita. Estas también se incluyen en los métodos y las composiciones de la presente invención.

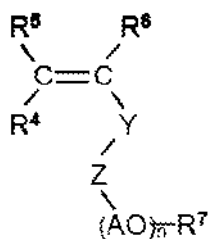
El término "arena", como se usa en el presente documento, significará y se referirá a las partículas de agregados que se usan habitualmente para materiales de construcción tales como hormigón, mortero, y asfalto, y este implica por lo general partículas granulares de tamaño medio entre 0 y 8 mm, preferentemente entre 2 y 6 mm. Los agregados de arena pueden comprender minerales calcáreos, silíceos o de piedra caliza silícea. Tales arenas pueden ser arenas naturales (por ejemplo, obtenidas a partir de depósitos glaciales, aluviales o marinos que por lo general sufren erosión ambiental de un modo tal que las partículas tienen superficies lisas) o pueden ser de tipo "fabricado", que se preparan usando trituradoras mecánicas o dispositivos de molienda.

Como se ha resumido anteriormente, una composición a modo de ejemplo de la presente invención para la modificación de una composición cementosa hidratada, comprende: tres polímeros de carboxilato diferentes, identificados en el presente documento como Polímero I, Polímero II y Polímero III, obteniéndose cada uno de dichos polímeros a partir de componentes de monómero A, B, y C, en la que: el Componente A es un monómero de ácido carboxílico insaturado representado por la fórmula estructural 1,



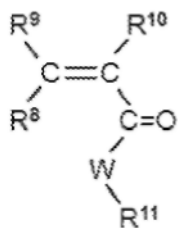
[fórmula 1],

El Componente B es un monómero de polioxialquileo representado por la fórmula estructural 2:



[fórmula 2];

El Componente C es un monómero de éster o amida de carboxilato insaturado representado por la fórmula estructural 3:



[fórmula 3];

5 en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, y R¹⁰ representan cada uno individualmente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₄, o un grupo -COOM en el que M representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino; Y representa -(CH₂)_p- en la que "p" representa un número entero de 0 a 6; Z representa un grupo -O-, -COO-, -OCO-, -COHN- o -NHCO-; -(AO)_n representa grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno, grupos de óxido de butileno, repetitivos, o una mezcla de los mismos; "n" representa el número medio de grupos repetitivos -(AO) y es un número entero de 10 a 250; W representa un átomo de oxígeno o un grupo -NH-, y R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo hidroxialquilo C₂-C₁₀; en la que, en el Polímero I, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 2:1:0 a 5:1:0; y además en la que, en el Polímero II, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 0,1:1:0 a 2:1:0; y además en la que, en el Polímero III, la relación molar del Componente A con respecto a la suma de los Componentes B y C está en el intervalo (A:B + C) de 0,3:1 a 3:1.

15 En el Polímero I, aunque se ha dado anteriormente una relación molar a modo de ejemplo del Componente A con respecto al Componente B en el intervalo (A:B) de 2:1 a 5:1, está más preferentemente en el intervalo (A:B) de 2,3:1 a 4,5:1; y, lo más preferentemente, está en el intervalo (A:B) de 2,5:1 a 4,0:1.

20 En el Polímero II, aunque se ha dado anteriormente una relación molar a modo de ejemplo del Componente A con respecto al Componente B en el intervalo (A:B) de 0,1:1 a 2:1, está más preferentemente en el intervalo (A:B) de 0,6:1 a 1,7:1.

25 En el Polímero III, aunque se ha dado anteriormente una relación molar a modo de ejemplo del Componente A con respecto a la suma de los Componentes B y C en el intervalo (A:B+C) de 0,3:1 a 3:1; está más preferentemente en el intervalo (AB+C) de 0,4:1 a 2:1; y está lo más preferentemente en el intervalo (A:B+C) de 0,5:1 a 1:1.

30 Un peso molecular promedio en peso preferente para los Polímeros I, II y III está en el intervalo de 10.000 a 300.000 y, más preferentemente, está en el intervalo de 20.000 a 200.000. Aunque no es crítico para la presente invención, el peso molecular se determina preferentemente usando cromatografía de permeación en gel (GPC) usando columnas ULTRAHYDROGEL™ a una temperatura de columna de 35 °C, usando estándares de polietilenglicol (PEG), usando nitrato de potasio acuoso al 1 % como disolvente de elución a un caudal de 0,6 ml/min y volumen de inyección de 80 ml, y usando detección de índice de refracción.

35 Los monómeros del Componente A a modo de ejemplo que se cree que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, monoéster maleico de alquilo C₁-C₄, monoamida maleica, monoamida N-alquil (C₁-C₄) maleica, ácido fumárico, monoéster fumárico de alquilo C₁-C₄, monoamida N-alquil (C₁-C₄) fumárica, ácido crotónico, ácido itacónico, o una mezcla de los mismos.

40 Los monómeros del Componente B a modo de ejemplo que se cree que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen acrilato de poli(alquilenglicol)metil éter, acrilato de poli(alquilenglicol)etil éter, metacrilato de poli(alquilenglicol)metil éter, metacrilato de poli(alquilenglicol)etil éter, monoéster de maleato de poli(alquilenglicol)metil éter, monoéster de maleato de poli(alquilenglicol)etil éter, monoéster de fumarato poli(alquilenglicol)metil éter, N-poli(alquilenglicol) acrilamida, N-poli(alquilenglicol) metacrilamida, poli(alquilenglicol) vinyl éter, poli(alquilenglicol) alil éter, poli(alquilenglicol) metalil éter, poli(alquilenglicol) isoprenil éter, poli(alquilenglicol) viniloxibutileno éter, o las mezclas de los mismos; y en los que el peso molecular nominal del polialquilenglicol está en el intervalo de 450 a 11.000, más preferentemente en el intervalo de 1.000 a 8.000, y lo más preferentemente en el intervalo de 2.000 a 5.000.

50 Los monómeros del Componente C a modo de ejemplo que se cree que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilamida o un derivado de la misma, un diéster maleico de alquilo, un diéster maleico de hidroxialquilo, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, el (met)acrilato de alquilo se puede seleccionar entre el grupo que consiste en (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, y (met)acrilato de butilo. A modo de ejemplo adicional, el (met)acrilato de hidroxialquilo se puede seleccionar entre el grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, y (met)acrilato de hidroxibutilo.

55 Una mezcla de policarboxilato de la invención a modo de ejemplo comprende al menos los tres polímeros de

policarboxilato de polioxialquileno distintos, en la que los porcentajes en peso activos de cada polímero con respecto a la suma de los tres polímeros en la mezcla de la invención son:

(i) el Polímero I en el intervalo de un 30-80 %; está más preferentemente en el intervalo de un 35-75 %; y está lo más preferentemente en el intervalo de un 40-70 %.

(ii) el Polímero II en el intervalo de un 5-40 %; está más preferentemente en el intervalo de un 10-35 %; y está lo más preferentemente en el intervalo de un 10-30 %.

(iii) el Polímero III en el intervalo de un 5-50 %; está más preferentemente en el intervalo de un 10-45 %; y está lo más preferentemente en el intervalo de un 15-40 %; expresándose todos los porcentajes en el presente

documento en términos del peso total de los polímeros.

Las composiciones a modo de ejemplo de la invención, además de incluir los tres Polímeros I, II y III que se han descrito anteriormente, pueden comprender además al menos una mezcla de hormigón convencional seleccionada entre el grupo que consiste en reductor de agua, acelerador, retardador, agente de potenciación de la resistencia, agente antiarrastré de aire (por ejemplo, desespumantes), agente de arrastre de aire, mezcla reductora de contracción, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, una composición aditiva o método de la invención a modo de ejemplo puede incluir además el uso de un reductor de agua seleccionado entre el grupo que consiste en lignosulfonatos, condensados de naftaleno sulfonato formaldehído, condensados de melamina sulfonato formaldehído, un ácido glucónico o gluconato, jarabe de maíz, o una mezcla de los mismos. Otras realizaciones más a modo de ejemplo pueden incluir el uso de al menos un potenciador de la resistencia. Por ejemplo, los potenciadores de la resistencia pueden ser una alcanolamina, y más preferentemente una alcanolamina terciaria seleccionada entre trietanolamina, triisopropanolamina, dietanol isopropanolamina, etanol diisopropanolamina, tetra (hidroxietil) etileno diamina, tetra (hidroxipropil) etileno diamina, metil dietanolamina, o una mezcla de las mismas. Como muchos o la mayoría de estos tienden a arrastrar aire a la mezcla cementosa, sería preferente el uso de un agente de eliminación de aire (por ejemplo, desespumante).

Por lo tanto, los presentes inventores creen que las diversas mezclas convencionales pueden combinarse con el uso de los Polímeros I, II y III mencionados anteriormente, y la selección de tales mezclas convencionales probablemente se regiría por las preferencias del usuario o cliente, o el diseñador de la formulación que tendrá en cuenta factores como la compatibilidad para aplicaciones de pH neutro y elevado (> 7).

Un método de la presente invención a modo de ejemplo para la modificación de una composición cementosa (tal como hormigón) comprende de ese modo: introducir en una composición cementosa hidratable dichos polímeros I, II y III, ya sea de forma simultánea o en diferentes momentos. Por ejemplo, cada uno o todos o una subcombinación de los Polímeros I, II y III se pueden introducir en una composición cementosa en una planta discontinua de mezcla de hormigón, se pueden introducir en una composición cementosa durante el transporte en un camión de mezcla lista para uso, o ambos. Por ejemplo, una parte de los Polímeros I, II y III se puede dosificar en la mezcla de hormigón durante el procesamiento discontinuo inicial en la planta de hormigón, durante el suministro en el sitio de construcción/trabajo (justo antes de que se vierta el hormigón), durante el transporte en el camión de suministro de mezcla lista para uso entre la planta discontinua y el sitio de trabajo (usando preferentemente un sistema automatizado de monitorización de asentamiento tal como el disponible en Verifi LLC, una subsidiaria de WR Grace & Co.-Conn., Cambridge, Massachusetts, USA); o una combinación de cualquiera o todos los anteriores.

La presente invención también proporciona composiciones cementosas que comprenden un aglutinante cementoso y la composición aditiva que comprende los Polímeros I, II y III, opcionalmente con al menos otra mezcla convencional. Como se cree que la presente invención es adecuada para tratar hormigón que contiene agregados que contienen arcilla, en los que de otro modo la arcilla afectaría negativamente la eficacia de dosificación de los dispersantes de policarboxilato, las composiciones cementosas preferentes comprenderían adicionalmente, además de los Polímeros I, II y III, agregados y arcilla.

Aunque la invención se describe en el presente documento usando un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención como se describe y se reivindica en el presente documento. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. De forma más específica, se dan los siguientes ejemplos como una ilustración específica de realizaciones de la invención reivindicada. Se ha de entender que la invención no se limita a los detalles específicos que se exponen en los ejemplos.

En los ejemplos, todas las partes y porcentajes, como se puede haber expuesto en el presente documento y se expondrá en lo sucesivo en el presente documento, son porcentajes en peso seco a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

A) Polímeros

Se sintetizaron tres polímeros de carboxilato de polioxialquileno diferentes mediante polimerización radicalaria convencional en solución acuosa y sus composiciones químicas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Polímero	Monómero (A)	Monómero (B)	Monómero (C)	Relación molar de (A) / (B + C)	Pm por GPC
I	ácido acrílico	isoprenil polietilenglicol éter-2.000	ninguno	4,2	38.000
II	ácido acrílico	Metacrilato de polietilenglicol-3.000	ninguno	1,2	120.000
III	ácido acrílico	isoprenil polietilenglicol éter-2.000	éster de metacrilato	2,2	28.000

5 Estos polímeros difieren en sus relaciones molares y pesos moleculares de componentes monoméricos. Los pesos moleculares promedio en peso se midieron mediante cromatografía de permeación de gel acuoso (GPC) usando polietilenglicol como estándar.

B) Ensayo de hormigón

10 El rendimiento de los polímeros de carboxilato de polioxialquileo se evaluaron en hormigón que tiene el diseño de mezcla que se muestra en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Constituyente	Peso kg (lb)
Cemento	16,51 (650)
Arena	36,449 (1435)
Piedras (0,95 cm) (3/8 de pulgada)	10,795 (425)
Piedras (1,27 cm) (1/2 de pulgada)	10,795 (425)
Piedras (1,91 cm) (3/4 de pulgada)	21,59 (850)
Agua	6,985 (275)
Montmorillonita de sodio (seca)	0,0364 (1,435)
Agente desespumante	2~5 gramos
Policarboxilatos	Diversos

15 En todas las mezclas de hormigón, se usó montmorillonita de sodio (disponible en el mercado con el nombre comercial POLARGEL® de American Colloid Company, Illinois, USA) como arcilla y se hidrató previamente durante una noche por formación de una suspensión en agua al 5 % en peso. El peso seco de montmorillonita de sodio fue de 0,609 kg (1,435 libras) o un 0,10 % en peso de la arena, mientras que la cantidad total de polímeros sólidos de policarboxilato fue de un 0,15 % en peso del cemento.

20 El procedimiento de mezcla de hormigón fue como sigue a continuación: (1) mezclar arena, piedras y suspensión de arcilla durante 30 segundos; (2) añadir agua y agente desespumante y mezclar durante 1 minuto; (3) añadir cemento y mezclar durante 1 minuto; (4) añadir policarboxilato y mezclar durante 3 minutos; (5) detener la mezcladora y descansar durante 3 minutos; (6) volver a mezclar durante 2 minutos. Después de la mezcla, se determinó el asentamiento después de diferentes intervalos de tiempo. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

N.º de mezcla	Dosificación (% sólido/cemento) de polímero				Asentamiento cm (pulgadas) medido a			
	[I]	[II]	[III]	[I] + [II] + [III]	9 min	30 min	50 min	70 min
n.º 1	0,030	0,015	0,105	0,150	22,23 (8,75)	18,42 (7,25)	15,88 (6,25)	9,53 (3,75)
n.º 2	0,038	0,015	0,097	0,150	22,86 (9,00)	19,69 (7,75)	12,7 (5,00)	7,62 (3)
n.º 3	0,150	-	-	0,150	22,23 (8,75)	9,53 (3,75)	-	-
n.º 4	-	0,150	-	0,150	5,08 (2,00)	2,54 (1,00)	-	-
n.º 5	-	-	0,150	0,150	17,15 (6,75)	17,15 (6,75)	13,97 (5,50)	8,26 (3,25)
n.º 6	0,135	0,015	-	0,150	22,23 (8,75)	19,05 (7,50)	10,8 (4,25)	-
n.º 7	0,135	-	0,015	0,150	21,59 (8,50)	18,42 (7,25)	12,7 (5,00)	-
n.º 8	-	0,015	0,135	0,150	15,24 (6,00)	17,78 (7,00)	10,8 (4,25)	-

Los datos de la Tabla 3 proporcionan evidencias de que las combinaciones de los tres polímeros de policarboxilato

[I], [II] y [III] (véanse las mezclas n.º 1 y n.º 2) exhibieron excelentes asentamiento inicial y período de asentamiento (trabajabilidad prolongada) en comparación con los polímeros utilizados de forma individual (véanse las mezclas n.º 3, n.º 4, n.º 5) o en comparación con la utilización de solo dos polímeros en combinación (véanse las mezclas n.º 6, n.º 7, n.º 8).

5

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la eficacia de las combinaciones de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno en un hormigón en el que la cantidad de montmorillonita de sodio seca se aumentó a 1,30 kg (2,870 libras) o un 0,20 % en peso de la arena. En estas mezclas, la cantidad total de polímeros sólidos de policarboxilato fue de un 0,18 % en peso del cemento. La composición del hormigón y el procedimiento de mezcla son idénticos a los que se han descrito en el Ejemplo 1, excepto en que la cantidad total de agua se aumenta a 122,5 kg (270 libras), lo que produce una relación en peso agua/cemento de 0,415. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.

15

N.º de mezcla	Dosificación (% sólido/cemento) de polímero				Asentamiento cm (pulgadas) medido a		
	[I]	[II]	[III]	[I] + [II] + [III]	9 min	30 min	50 min
n.º 9	0,135	0,018	0,027	0,180	22,86 (9,00)	17,15 (6,75)	10,16 (4,00)
n.º 10	0,099	0,018	0,063	0,180	21,59 (8,50)	16,51 (6,50)	9,53 (3,75)
n.º 11	0,180	0	0	0,180	20,96 (8,25)	10,16 (4,00)	5,08 (2,00)
n.º 12	0	0,180	0	0,180	7,62 (3,00)	-	-
n.º 13	0	0	0,180	0,180	13,97 (5,50)	13,97 (5,50)	8,89 (3,50)
n.º 14	0,162	0,018	0	0,180	22,86 (9,00)	12,07 (4,75)	7,62 (3,00)
n.º 15	0,162	0	0,018	0,180	20,96 (8,25)	10,80 (4,25)	8,26 (3,25)
n.º 16	0	0,018	0,162	0,180	10,77 (4,24)	10,16 (4,00)	-

Como se muestra en la Tabla 4, cuando los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno se usan en combinación de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención (véanse las mezclas n.º 9 y n.º 10), el hormigón demostró una asentamiento inicial y una retención de asentamiento sorprendentemente mejores que cuando se comparan con el uso los polímeros individuales solos (véanse las mezclas n.º 11, n.º 12 y n.º 13) y se comparan con el uso de solo dos de los polímeros (véanse las mezclas n.º 14, n.º 15, y n.º 16).

20

Ejemplo 3

Como evidencia adicional para demostrar la eficacia de la presente invención, los polímeros de carboxilato de polioxilquileno se evaluaron en un hormigón en el que la cantidad de montmorillonita de sodio seca se aumentó a 1,953 kg (4,305 libras) o un 0,30 por ciento en peso de la arena.

25

La composición de hormigón y el procedimiento de mezcla son idénticos a los que se han descrito en el Ejemplo 1, excepto en que la cantidad total de agua se aumenta a 124,7 kg (275 libras), lo que produce una relación en peso agua/cemento de 0,423. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 5.

30

N.º de mezcla	Dosificación (% sólido/cemento) de polímero				Asentamiento cm (pulgadas) medido a			
	[I]	[II]	[III]	[I] + [II] + [III]	9 min	30 min	50 min	70 min
n.º 17	0,044	0,022	0,154	0,220	20,96 (8,25)	17,78 (7,00)	13,97 (5,50)	8,89 (3,50)
n.º 18	0,066	0,022	0,132	0,220	21,59 (8,50)	18,42 (7,25)	12,07 (4,75)	8,26 (3,25)
n.º 19	0,220	0	0	0,220	20,32 (8,00)	10,16 (4,00)	-	-
n.º 20	0	0,220	0	0,220	7,62 (3,00)	-	-	-
n.º 21	0	0	0,220	0,220	10,16 (4,00)	15,24 (6,00)	11,43 (4,50)	-
n.º 22	0,198	0,022	0	0,220	20,32 (8,00)	13,34 (5,25)	8,89 (3,50)	-
n.º 23	0,198	0	0,022	0,220	19,05 (7,50)	13,34 (5,25)	8,89 (3,50)	-
n.º 24	0	0,022	0,198	0,220	10,80 (4,25)	15,88 (6,25)	11,43 (4,50)	-

Los resultados de la Tabla 5 muestran claramente que las presentes combinaciones de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno (mezclas n.º 17 y n.º 18) usadas de acuerdo con la presente invención proporcionan

35

asentamientos iniciales altos y mantienen un alto asentamiento durante un período prolongado en comparación con las mezclas de referencia (de la mezcla n.º 19 a la mezcla n.º 24) a la misma dosificación.

Ejemplo 4

5 Este ejemplo ilustra el efecto de las cantidades relativas de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno en un hormigón en el que la cantidad de montmorillonita de sodio seca fue de 1,628 kg (3,588 libras) o un 0,25 % en peso de la arena. En estas mezclas, la cantidad total de polímeros sólidos de policarboxilato fue de un 0,16 % en peso del cemento. La composición de hormigón y el procedimiento de mezcla son idénticos a los que se han descrito
10 en el Ejemplo 1, excepto en que la cantidad total de agua es de 117,9 kg (260 libras), lo que produce una relación en peso agua/cemento de 0,400. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

N.º de mezcla	Porcentaje de polímero activo			Asentamiento cm (pulgadas)
	[I]	[II]	[III]	
1	70	15	15	22,23 (8,75)
2	15	70	15	6,99 (2,75)
3	15	15	70	7,62 (3,00)
4	60	20	20	20,96 (8,25)
5	20	60	20	8,89 (3,50)
6	20	20	60	13,34 (5,25)
7	50	25	25	20,32 (8,00)
8	25	50	25	11,43 (4,50)
9	25	25	50	16,51 (6,50)

15 Como se muestra en la Tabla 6, es evidente que el asentamiento se ve afectado en gran medida por las relaciones relativas de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno incluso si las cantidades totales de estos polímeros en todas las mezclas son iguales.

Ejemplo 5

20 Este ejemplo ilustra el efecto de las cantidades relativas de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno en un hormigón en el que la cantidad de montmorillonita de sodio seca fue de 1,628 kg (3,588 libras) o un 0,25 % en peso de arena. En estas mezclas, se usó una cantidad fija de gluconato de sodio junto con los polímeros y la cantidad total de polímeros sólidos de policarboxilato fue de un 0,14 % en peso de cemento. La composición de
25 hormigón y el procedimiento de mezcla son idénticos a los que se han descrito en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad total de agua es de 124,7 kg (275 libras), lo que produce una relación en peso agua/cemento de 0,423. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7

N.º de mezcla	Porcentaje de polímero activo			Asentamiento cm (pulgadas)
	[I]	[II]	[III]	
1	70	15	15	22,56 (8,88)
2	15	70	15	8,26 (3,25)
3	15	15	70	10,80 (4,25)
4	60	20	20	20,32 (8,00)
5	20	60	20	12,07 (4,75)
6	20	20	60	13,67 (5,38)
7	50	25	25	17,78 (7,00)
8	25	50	25	12,70 (5,00)
9	25	25	50	13,34 (5,25)

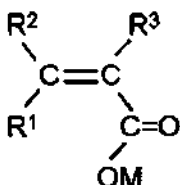
30 Como se muestra en la Tabla 7, es evidente que el asentamiento se ve afectado en gran medida por las relaciones relativas de los tres polímeros de carboxilato de polioxilquileno, incluso en presencia de un reductor de agua adicional e incluso si las cantidades totales de estos polímeros en todas las mezclas son iguales.

35 Los ejemplos y las realizaciones anteriores se han presentado únicamente con fines ilustrativos y no con la intención de limitar el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para modificar una composición cementosa hidratable, que comprende:
tres polímeros de carboxilato diferentes, identificados en el presente documento como Polímero I, Polímero II, y
5 Polímero III, obteniéndose cada uno de dichos polímeros a partir de los Componentes A, B, y C, en los que:

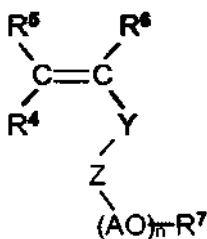
el Componente A es un monómero de ácido carboxílico insaturado representado por la fórmula estructural 1,



[fórmula 1],

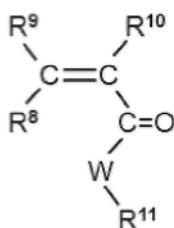
10

el Componente B es un monómero de polioxialquileo representado por la fórmula estructural 2:



[fórmula 2];

- 15 el Componente C es un monómero de éster o amida de carboxilato insaturado representado por la fórmula estructural 3:



[fórmula 3];

20 en las que

- R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, y R¹⁰ representan cada uno individualmente un átomo de hidrógeno, un
grupo alquilo C₁ a C₄, o un grupo -COOM en el que M representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino;
25 Y representa -(CH₂)_p- en el que "p" representa un número entero de 0 a 6;
Z representa -O-, -COO-, -OCO-, -COHN- o -NHCO-;
-(AO)_n representa grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno, grupos de óxido de butileno,
repetitivos lineales, o una mezcla de los mismos;
"n" representa el número medio de grupos repetitivos -(AO) y es un número entero de 10 a 250;
30 W representa un átomo de oxígeno o un grupo -NH-, y
R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo hidroxialquilo C₂-C₁₀;
en la que, en el Polímero I, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el
intervalo de 2:1:0 a 5:1:0;
y además en la que, en el Polímero II, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar
(A:B:C) en el intervalo de 0,1:1:0 a 2:1:0; y
35 y además en la que, en el Polímero III, la relación molar del Componente A con respecto a la suma de los
Componentes B y C está en el intervalo (A:B + C) de 0,3:1 a 3:1.

2. La composición de la reivindicación 1 en la que, en el Polímero I, la relación molar del Componente A con
respecto al Componente B está en el intervalo (A:B) de 2:1 a 5:1, más preferentemente en el intervalo de 2,3:1 a
40 4,5:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 2,5:1 a 4,0:1.

3. La composición de la reivindicación 1 en la que, en el Polímero II, la relación molar del Componente A con

respecto al Componente B está en el intervalo (A:B) de 0,1:1 a 2:1, más preferentemente en el intervalo de 0,6:1 a 1,7:1.

4. La composición de la reivindicación 1 en la que, en el Polímero III, la relación molar del Componente A con respecto a la suma de los Componentes B y C está en el intervalo (A:B+C) de 0,3:1 a 3:1, más preferentemente en el intervalo de 0,4:1 a 2:1, y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5:1 a 1:1.

5. La composición de la reivindicación 1 en la que el peso molecular promedio en peso de los Polímeros I, II, y III está entre 10.000 y 300.000, y más preferentemente entre 20.000 y 200.000.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que el Componente A comprende un ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, monoéster maleico de alquilo C₁-C₄, monoamida maleica, monoamida N-alquil (C₁-C₄) maleica, ácido fumárico, monoéster fumárico de alquilo C₁-C₄, monoamida N-alquil (C₁-C₄) fumárica, ácido crotonico, ácido itacónico, o una mezcla de los mismos.

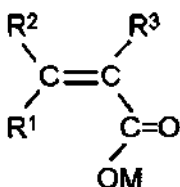
7. La composición de la reivindicación 1 en la que el Componente B comprende un acrilato de poli(alquilenglicol)metil éter, acrilato de poli(alquilenglicol)etil éter, metacrilato de poli(alquilenglicol)metil éter, metacrilato de poli(alquilenglicol)etil éter, monoéster de maleato de poli(alquilenglicol)metil éter, monoéster de fumarato poli(alquilenglicol)metil éter, N-poli(alquilenglicol)acrilamida, N-poli(alquilenglicol)metacrilamida, poli(alquilenglicol)vinil éter, poli(alquilenglicol)alil éter, poli(alquilenglicol)metalil éter, poli(alquilenglicol)isoprenil éter, poli(alquilenglicol)viniloxibutileno éter, o una mezcla de los mismos; y además en la que el peso molecular nominal del polialquilenglicol está en el intervalo de 450 a 11.000, y preferentemente está en el intervalo de 1.000 a 8.000.

8. La composición de la reivindicación 1 en la que el Componente C comprende un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilamida o un derivado de la misma, un diéster maleico de alquilo, un diéster maleico de hidroxialquilo, o una mezcla de los mismos.

9. La composición de la reivindicación 1 que comprende además al menos una mezcla de hormigón convencional seleccionada entre el grupo que consiste en reductor de agua, acelerador, retardador, agente potenciador de la resistencia, agente antiarrastre de aire, agente de arrastre de aire, mezcla reductora de la contracción, o una mezcla de las mismas, y en la que el reductor de agua se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en lignosulfonatos, condensados de naftaleno sulfonato formaldehído, condensados de melamina sulfonato formaldehído, ácido glucónico o gluconato, jarabe de maíz, o una mezcla de los mismos.

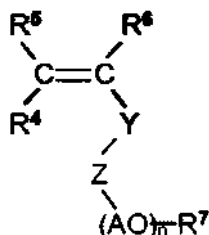
10. Un método para modificar una composición cementosa, que comprende introducir en una composición cementosa hidratable tres polímeros de carboxilato diferentes, identificados en el presente documento como Polímero I, Polímero II, y Polímero III, obteniéndose cada uno de dichos polímeros a partir de los Componentes A, B, y C, en los que:

el Componente A es un monómero de ácido carboxílico insaturado representado por la fórmula estructural 1,



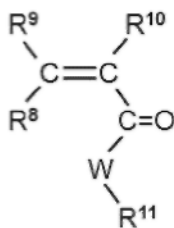
[fórmula 1],

el Componente B es un monómero de polioxilalquileno representado por la fórmula estructural 2:



[fórmula 2];

el Componente C es un monómero de éster o amida de carboxilato insaturado representado por la fórmula estructural 3:



[fórmula 3];

en las que

- 5 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, y R¹⁰ representan cada uno individualmente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₄, o un grupo -COOM en el que M representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino; Y representa -(CH₂)_p- en el que "p" representa un número entero de 0 a 6; Z representa -O-, -COO-, -OCO-, -COHN- o -NHCO-;
- 10 -(AO)_n representa grupos de óxido de etileno, grupos de óxido de propileno, grupos de óxido de butileno, repetitivos, o una mezcla de los mismos; "n" representa el número medio de grupos repetitivos -(AO) y es un número entero de 10 a 250; W representa un átomo de oxígeno o un grupo -NH-, y R¹¹ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo hidroxialquilo C₂-C₁₀;
- 15 en la que, en el Polímero I, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 2:1:0 a 5:1:0; y además en la que, en el Polímero II, los Componentes A, B, y C están presentes en una relación molar (A:B:C) en el intervalo de 0,1:1:0 a 2:1:0; y y además en la que, en el Polímero III, la relación molar del Componente A con respecto a la suma de los Componentes B y C está en el intervalo (A:B + C) de 0,3:1 a 3:1.
- 20 11. El método de la reivindicación 10, en el que los Polímeros I, II, y III se introducen simultáneamente en una composición cementosa en una planta de mezcla discontinua de hormigón; en un sitio de trabajo; en un camión de mezcla lista para uso durante el transporte entre la planta y el sitio de trabajo; o una combinación de los mismos.
- 25 12. El método de la reivindicación 10 en el que se introducen uno o más de los Polímeros I, II, y III en una composición cementosa en una planta de mezcla discontinua de hormigón, y se introducen uno o más de los Polímeros I, II, y III en una composición cementosa durante el transporte en un camión de mezcla lista para uso.
- 30 13. Una composición cementosa que comprende un aglutinante cementoso y la composición de la reivindicación 1.
14. La composición de la reivindicación 1 en la que los porcentajes en peso activos para cada uno del Polímero I, el Polímero II, y el Polímero III, con respecto a la suma de estos tres polímeros en la composición, son los siguientes:
- 35 el Polímero I está presente en el intervalo de un 30-80 %, más preferentemente en el intervalo de un 35-75 %, y lo más preferentemente en el intervalo de un 40-70 %; el Polímero II está presente en el intervalo de un 5-40 %; más preferentemente en el intervalo de un 10-35 %; y lo más preferentemente en el intervalo de un 10-30 %; y el Polímero III está presente en el intervalo de un 5-50 %, más preferentemente en el intervalo de un 10-45 %; y lo más preferentemente en el intervalo de un 15-40 %, todos los porcentajes en el presente documento basados en el peso total de los polímeros anteriores en la composición.
- 40 15. El método de la reivindicación 10 en el que los porcentajes en peso activos para cada uno del Polímero I, el Polímero II, y el Polímero III, con respecto a la suma de estos tres polímeros en la composición, son los siguientes:
- 45 el Polímero I está presente en el intervalo de un 30-80 %, más preferentemente en el intervalo de un 35-75 %, y lo más preferentemente en el intervalo de un 40-70 %; el Polímero II está presente en el intervalo de un 5-40 %; más preferentemente en el intervalo de un 10-35 %; y lo más preferentemente en el intervalo de un 10-30 %; y el Polímero III está presente en el intervalo de un 5-50 %, más preferentemente en el intervalo de un 10-45 %; y lo más preferentemente en el intervalo de un 15-40 %, todos los porcentajes en el presente documento basados en el peso total de los polímeros anteriores en la composición.
- 50