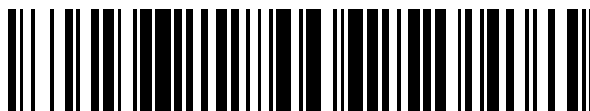


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 964**

51 Int. Cl.:

C04B 24/08 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)
C04B 103/56 (2006.01)
C04B 111/60 (2006.01)
C04B 111/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/EP2016/065939**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17012873**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16736117 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3325423**

54 Título: **Nuevos reductores de la contracción para aglutinantes minerales**

30 Prioridad:

20.07.2015 EP 15177467

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

09.09.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE y
SIKA TECHNOLOGY AG (50.0%)

72 Inventor/es:

SCHUBERT, FRANK;
REINSCHMIDT, ANKE;
VETTER, ANDREAS;
KRUCZEK, SABIN;
HONERT, DIETER;
MÜLLER, THOMAS;
KÖNIG, INNA;
BLASK, OLIVER y
EBERHARDT, ARND

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 781 964 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

Nuevos reductores de la contracción para aglutinantes minerales

Objeto de la invención son polioxialquilenos procedentes de ácidos carboxílicos como nuevos agentes reductores de la contracción de baja emisión para aglutinantes minerales, en particular aglutinantes cementosos y materiales de construcción fabricados a partir de los mismos, p. ej., morteros, pastas autonivelantes para suelos, hormigones y pastas de cemento.

Desde hace tiempo, el experto en la materia es conocedor que los aglutinantes minerales, en particular aglutinantes cementosos, se someten, durante el proceso de fraguado y secado, a una contracción del volumen. Esta contracción es de máxima importancia para la utilidad práctica, durabilidad duradera y resistencia mecánica del material de construcción endurecido, ya que a menudo es la causa de la formación de grietas, de la deformación del borde de pavimentos y demás deterioros. Así, p. ej., agua, sales disueltas y aire acceden a través de las grietas al interior del hormigón, mortero, pasta autonivelante para suelos o de las pastas de cemento y favorecen, por ejemplo, la corrosión en construcciones de hormigón armado. Además, la sollicitación alterna de rocío y de descongelación en el caso de la penetración indeseada de agua en el material de construcción, conduce a tensiones mecánicas y a un fallo prematuro del material.

Por lo tanto, la industria de la construcción está empeñada en limitar a un mínimo la contracción mediante las medidas más diversas. No solo mediante el tipo de la realización de la construcción y la elección de composiciones aglutinantes cementosas optimizadas, sino en los últimos tiempos, potenciado por la adición de aditivos orgánicos, se pretende actuar en contra de la contracción. Al comienzo de los años 80 se desarrollaron y emplearon con éxito en Japón los primeros reductores de la contracción (P. Schäffel, *Betontechnische Berichte* 2007-2009, págs. 19-37). El uso de diferentes reductores de la contracción como aditivos se ha difundido desde entonces grandemente y fue también objeto de investigaciones científicas con respecto al mecanismo de acción (P. Schäffel, *Disertación en la Universidad de Weimar*, 2009).

El estado de la técnica conoce diversos tipos de glicoles y polioxialquilenos que se emplean como reductores de la contracción. Así, p. ej., el documento US 4.547.223 da a conocer el uso de polioxialquilenos que parten de un alcohol con 1 a 7 átomos de C o de un compuesto cicloalifático OH-funcional con 5 o 6 átomos de C y contiene 1 a 10 unidades monoméricas a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno. El documento GB 2305428 describe el efecto reductor de la contracción de diferentes glicoles tal como 2-metil-2,4-pentanodiol y productos de alcoxilación preparados a partir de ellos con 2-10 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

El documento EP 1024120 apuesta, por el contrario, por determinadas alcanolaminas, tales como N-propilaminopropanol o N-butilaminopropanol. Polietilenglicoles con masas molares entre 400 y 8.000 g/mol se reivindican en el documento JP 2011246286 como reductores de la contracción, mientras que en el documento CN 100347139 se describen etoxilatos de alcoholes grasos a base de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 15 a 17 unidades de etileno. Polioxialquilenos que se derivan de polioles con al menos tres grupos OH y presentan entre 30 y 50 unidades de oxialquileno por cada grupo OH se utilizan en el documento JP 2010229015 para la reducción de la contracción en aglutinantes hidráulicos. Varios derechos de patente se ocupan del empleo de polioxialquilenos basados en butanol, p. ej., el documento JP 2004091259 (1 a 20 unidades de oxietileno u oxipropileno) y el documento CN 102020432 con exclusivamente unidades de oxipropileno.

Además de ello, es conocido añadir a sistemas cementosos glicoles y polioxialquilenos en forma de polvo, la mayoría de las veces en forma soportada. El procedimiento expuesto en el documento JP2011184236 se basa en aplicar un polioxialquileno con 1 a 100 unidades de oxialquileno, que están unidas a un alcohol con 1 a 8 átomos de C, sobre un material de soporte en forma de polvo inorgánico. Así, p. ej., 80 g de sustancia activa sobre 160 g de material de soporte se transfieren mediante absorción a una forma de aplicación sólida.

Todos estos reductores de la contracción presentan uno o varios inconvenientes. En virtud de la elevada dosificación y/o de su precio de fabricación no son rentables, debido a su actividad superficial perturban la acción de formadores de poros de aire, debido a su inflamabilidad/punto de inflamación no pueden emplearse útilmente en obras o retardan el desarrollo de la resistencia mecánica de los sistemas cementosos.

Otro problema hasta ahora no resuelto de los reductores de la contracción orgánicos hasta ahora conocidos lo representa su presión del vapor. Durante y después del tratamiento en gran superficie, tal como, por ejemplo, en solados, se produce la desgasificación de las sustancias volátiles. Por consiguiente, reductores de la contracción habituales representan compuestos orgánicos volátiles (VOC). En el caso de la aplicación en edificios de viviendas cooperan en una carga del aire, lo cual es cada vez menos tolerado de manera similar al caso de alfombras, muebles y materiales sintéticos. En particular, glicoles y polioxialquilenos de bajo peso molecular, pero también aquellos

polioxialquilenos que, en virtud de su proceso de fabricación, presentan una amplia distribución de la masa molar con porciones de bajo peso molecular o bien contienen productos secundarios de bajo peso molecular, pueden representar fuentes para los VOC. Una lenta desgasificación permanente a partir del material de construcción puede perjudicar eventualmente a largo plazo las propiedades mecánicas del material de construcción.

5 En virtud del efecto potencialmente nocivo para la salud de compuestos orgánicos volátiles en el aire ambiente, por ejemplo, los revestimientos de suelos y pegamentos de revestimientos de suelos son sometidos a ensayo desde hace años según procedimientos de ensayo definidos, y materiales particularmente de baja emisión son provistos de sellos de calidad. Materiales que cumplen, p. ej., los estrictos criterios del EMICODE EC1 y del Ángel Azul, representan de manera muy particular productos de baja emisión. En los últimos tiempos han pasado a ser cada vez más el foco en
10 solados colocados en interiores, los cuales, con sus aditivos orgánicos, representan asimismo posibles fuentes de VOC. Hasta ahora no se conocen reductores de la contracción orgánicos para aglutinantes hidráulicos que, en el caso de concentraciones habituales, cumplan, p. ej., los requisitos conforme a EMICODE EC1 o normas de ensayo similares.

15 Por lo tanto, es misión de la presente invención proporcionar un agente reductor de la contracción de baja emisión y prácticamente exento de VOC para aglutinantes hidráulicos. En particular, era misión proporcionar reductores de la contracción que cumplan los criterios del Comité para la Evaluación de la Salud de los Productos de Construcción (AgBB) con actualización de febrero 2015.

20 Misión de la presente invención es, además, proporcionar materiales de construcción fabricados con reductores de la contracción que cumplan los criterios del AgBB $TVOC_3 \leq 10 \text{ mg/m}^3$, $TVOC_{28} \leq 1,0 \text{ mg/m}^3$ y $SVOC_{28} \leq 0,1 \text{ mg/m}^3$ y, con ello, sean particularmente adecuados para el uso, de manera muy particular también en interiores. (TVOC = siglas inglesas de compuestos orgánicos volátiles totales) el 3^{er} o bien 28^o día, SVOC = siglas inglesas de compuestos orgánicos difícilmente volátiles el 28^o día.

25 Los reductores de la contracción de acuerdo con la invención deben poder ser fabricados y empleados en este caso tanto en forma líquida (pura o diluida) como en forma sólida, por ejemplo en forma soportada, con el fin de posibilitar en el caso de la aplicación una flexibilidad máxima. En este caso, los reductores de la contracción pueden emplearse también como componente de una formulación de producto con otras sustancias.

30 Además, es misión de la presente invención proporcionar una nueva clase de reductores de la contracción que no solo sean bajos en emisiones en el sentido de la definición antes mencionada, de fabricación económica y fácilmente elaborables, sino que desplieguen un efecto reductor de la contracción al menos igual de bueno como el que se consigue por los productos conocidos del estado de la técnica. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos no solo deben abarcar los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse mediante desglose de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido ha de pertenecer por completo al contenido de divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se proporcionan datos de %, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de datos en % en peso. En el caso de las composiciones, los datos en %, si no se indica de otro modo, se refieren a la composición global. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de medias en masa (medias ponderales). Si en lo que sigue se indican valores de medición, estos valores de medición, si no se indica de otro modo, se determinaron a una presión de 101325 Pa y una temperatura de 25 °C.

40 Sorprendentemente, se encontró que determinados polioxialquilenos que presentan uno o varios grupos carboxi en la cadena polimérica y uno o varios grupos hidroxilo terminales son extraordinariamente adecuados como reductores de la contracción de baja emisión. Polioxialquilenos de este tipo se pueden emplear tanto en forma líquida como sólida, en caso deseado soportados sobre un sustrato inorgánico absorbente, de múltiples maneras, p. ej., en morteros, cementos y hormigones o pastas de cemento y en composiciones de aglutinantes minerales de este tipo muestran un
45 extraordinario efecto reductor de la contracción. Investigaciones según la Norma DIN 52450 confirman que pastas autonivelantes fluidas de cemento para suelos que contienen los reductores de la contracción de acuerdo con la invención, presentan una contracción muy baja menor que 0,4 mm por m al cabo de 14 días.

50 Bajos en emisión y exentos de VOC en el sentido de la presente invención son aquellos reductores de la contracción que cumplen los criterios del Comité para la Evaluación de la Salud de los Productos de Construcción (AgBB) con actualización de febrero de 2015. El experto en la materia es conocedor de estos criterios. El Ministerio de Medioambiente Federal ha publicado estos en su página web: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokument/agbb-bewertungsschema_2015_2.pdf.

Estos reductores de la contracción de acuerdo con la invención no representan compuestos orgánicos volátiles (VOC). Tampoco contienen sustancias constitutivas o productos secundarios que, por su parte, pudieran ser clasificados como

VOC. Los solados fabricados con los mismos y otros materiales de la construcción están, por consiguiente, asimismo prácticamente exentos de VOC indeseados y cumplen los criterios del AgBB.

No existe una definición unitaria del término VOC y, correspondientemente, diferentes son los procedimientos de determinación analíticos. Muy ampliamente difundida está la definición VOC que se deriva de la volatilidad (punto de ebullición) de una sustancia o mezcla de sustancias. El término VOC describe según ello una sustancia con un punto de ebullición menor que o igual a 250 °C. Ensayos rápidos de VOC con ayuda de un método de medición basado en CG son muy bien adecuados particularmente en el caso de una existencia elevada de muestras y permiten una caracterización rápida y relevante del comportamiento de emisión, y comparaciones de muestras entre sí. Mediciones de VOC según un método de CG frente a tetradecano como patrón confirman que los reductores de la contracción de acuerdo con la invención no representan VOC y que la proporción de sustancias constitutivas volátiles es extremadamente baja. Por el contrario, reductores de la contracción, tales como neopentilglicol y hexilenglicol, son 100 % VOC.

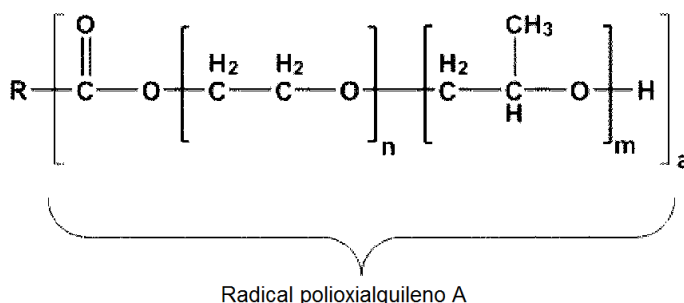
Estos resultados encuentran confirmación en complejos procedimientos de cámara de examen durante 28 días en los que se examinaron las propiedades de emisión de morteros que contienen los polioxialquilenos de acuerdo con la invención como aditivos. Basándose en el método de examen de la GEV (Asociación de Materiales de Instalación, Pegamentos y Productos de la construcción con Control de Emisiones e.V.) (actualización 15.4.2013), muestras de mortero recién preparadas en cámaras de examen de gran volumen, en las que se imitó un clima de recinto interno definido a 23 °C, fueron arrastradas continuamente con aire limpio y el aire de la cámara fue reemplazado a determinados intervalos. A intervalos de varios días se tomaron muestras de aire de la cámara de examen y se identificaron y sumaron las sustancias constitutivas orgánicas volátiles mediante GC-MS y HPLC. Las composiciones de aglutinantes dotadas con reductores de la contracción de la Fórmula (I) que figura más adelante se manifiestan en ensayos de este tipo como extremadamente de baja emisión en comparación con los aditivos examinados del estado de la técnica.

Otra ventaja de los compuestos de acuerdo con la invención es que son fácilmente elaborables. En relación con la velocidad de fraguado y los valores característicos mecánicos del sistema aglutinante endurecido, los polioxialquilenos de acuerdo con la invención se manifiestan sorprendentemente neutros.

Otra gran ventaja del reductor de la contracción de baja emisión de la Fórmula (I) que figura más adelante es también que en el caso de su empleo, las pastas autonivelantes cementosas para suelos presentan las mismas propiedades que las pastas autonivelantes para suelos basadas en yeso, a saber que son de baja emisión y que no presentan contracciones, con resistencias mecánicas al mismo tiempo mejores y una mayor estabilidad frente al agua.

Composición de los reductores de la contracción de baja emisión de acuerdo con la invención:

Por consiguiente, objeto de la presente invención es el uso de polioxialquilenos de la Fórmula (I) como agentes reductores de la contracción (reductores de la contracción) para aglutinantes minerales y materiales de construcción fabricados a partir de los mismos,



Fórmula (I)

en donde
 R es un radical hidrocarbonado a-valente, lineal o ramificado, saturado, insaturado una vez o varias veces, alifático, cicloalifático o aromático con 3 a 38 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 17 átomos de carbono, en donde la cadena hidrocarbonada está sustituida con a radicales polioxialquileno A, en el caso de cadenas hidrocarbonadas lineales preferiblemente de forma terminal (es decir, en uno o en ambos extremos de la cadena hidrocarbonada lineal), en donde sustituida significa en este caso que en cada caso un átomo de hidrógeno del radical hidrocarbonado R es reemplazado por un radical polioxialquileno A,

- preferiblemente R es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado, insaturado una vez o varias veces, alifático, con 3 a 38 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 17 átomos de carbono, en donde la cadena hidrocarbonada está sustituida en posición terminal con 1 o 2 (a = 1 o 2), preferiblemente con un radical polioxialquileo A,
- 5 de manera particularmente preferida R es un radical hidrocarbonado lineal, saturado o insaturado, alifático, con 5 a 17 átomos de carbono, en donde la cadena hidrocarbonada está sustituida en posición terminal con un radical polioxialquileo A (a = 1),
- a = 1 a 4, preferiblemente menor que 3, más preferiblemente 1 a 2, de manera particularmente preferida 1,
- n = 0 a 40, preferiblemente 2 a 30, de manera particularmente preferida 4 a 20,
- 10 m = 0 a 40, preferiblemente 2 a 30, de manera particularmente preferida es 4 a 20, con la condición de que la suma de n y m sea = 4 a 80, preferiblemente de 6 a 40, de manera particularmente preferida de 8 a 20, en donde las unidades designadas con n y m están distribuidas a elección a modo de bloque o estadísticamente en la cadena de poliéter y las unidades designadas con n y m representan los valores medios de la posible distribución estadística
- 15 de las estructuras realmente presentes.

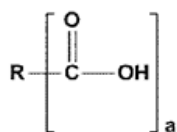
El radical polioxialquileo A corresponde al fragmento con el índice a en la Fórmula (I).

Los reductores de la contracción de la Fórmula (I) se caracterizan, particularmente, porque son de baja emisión y cumplen los criterios del AgBB precedentemente mencionados.

- 20 Agentes reductores de la contracción en el sentido de esta invención son compuestos orgánicos que reducen la contracción de aglutinantes hidráulicos. La contracción se manifiesta durante el proceso de secado mediante una depresión capilar que resulta como consecuencia de la contracción química interna o en el caso de una humedad del aire externa muy baja. Mediante el uso de un reductor de la contracción se reducen las tensiones y se impide o limita una formación de grietas. La función y el modo de acción están descritos con frecuencia y de forma detallada en la bibliografía (Eberhardt 2011: "On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self consolidating mortars and concretes"; ISBN 978-3-8440-0027-6).
- 25

Las distribuciones estadísticas pueden estar constituidas a modo de bloque con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria o se someten a una distribución aleatoria, también pueden estar constituidas de forma alternante o también formar un gradiente a través de la cadena, en particular pueden formar todas las formas mixtas en las que eventualmente puedan seguir consecutivamente grupos de diferentes distribuciones.

- 30 Se prefiere el uso de polioxialquileos de la Fórmula (I), en donde el radical R es, independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado alifático con 3 a 38 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 17 átomos de carbono, en donde la cadena de carbonos está sustituida en posición terminal con 1 o 2 radicales polioxialquileo A y, con ello, a es igual al número de los radicales polioxialquileo A igual a 1 o 2, de manera particularmente preferida, el radical R está ramificado con 5 a 17 átomos de carbono y el índice a es igual a 1.
- 35 Los polioxialquileos de la Fórmula (I) pueden prepararse mediante una reacción de alcoxilación de ácidos carboxílicos de la Fórmula (II)



Fórmula (II)

con

- 40 R es el radical a-valente de un ácido carboxílico orgánico, tal como se define en la Fórmula (I), con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Radicales R preferidos para la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son aquellos que se derivan de compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos monovalentes o polivalentes, de los ácidos carboxílicos aromáticos o de los ácidos carboxílicos cicloalifáticos. Particularmente preferidos son los radicales R que se derivan de un ácido graso o ácido graso dimérico. Particularmente preferidos son los radicales R que se derivan de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico,

ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido icosanoico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido isoesteárico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, o los ácidos grasos diméricos que se derivan de los ácidos carboxílicos insaturados precedentemente mencionados. Del grupo antes mencionado son particularmente preferidos, además, los radicales R que se derivan de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido icosanoico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido isoesteárico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido linolénico, o que se derivan de los ácidos grasos diméricos que se derivan de los ácidos carboxílicos insaturados precedentemente mencionados, muy particularmente ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido icosanoico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido isoesteárico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido linolénico, y de manera particularmente preferida ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido oleico.

Polioxialquilenos de la Fórmula (I), cuyos radicales R se derivan de los ácidos carboxílicos antes mencionados, se adecuan de manera particularmente extraordinaria como reductores de la contracción, presentan propiedades particularmente buenas en relación con la aptitud para el tratamiento y consiguen, en el caso de empleo como reductores de la contracción, materiales de construcción con las propiedades deseadas.

Además de ello, pueden utilizarse también ácidos carboxílicos aromáticos de la Fórmula (II), tales como, p. ej., ácido benzoico, ácido cinámico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico o ácido metiltetrahidroftálico.

Los polioxialquilenos aquí considerados son polieteralcoholes, también denominados brevemente poliéteres o polieteroles. En el estado de la técnica se conocen diversos documentos en los que se emplean alcoholes, ácidos carboxílicos o aminas como compuestos iniciadores para la reacción de alcoxilación. Una buena perspectiva sobre polioxialquilenos y procedimientos para la preparación de polioxialquilenos la ofrece "N. Schönfeldt, Surface Active Ethylene Oxide Adducts, Pergamon Press, 1969".

Los polioxialquilenos de acuerdo con la invención presentan preferiblemente una masa molar media ponderal de 300 a 15.000 g/mol, más preferiblemente de 400 a 5.000 g/mol y de manera particularmente preferida de 500 a 2.500 g/mol.

Particularmente preferidos son los polioxialquilenos de acuerdo con la invención con $n = 0$ a 20, $m = 0$ a 20 y una suma de $m + n = 6$ a 20.

Particularmente preferidos son los polioxialquilenos de acuerdo con la invención con R igual a un radical hidrocarbonado ramificado monovalente ($a = 1$) con 5 a 17 átomos de carbono y con $n = 0$ a 20, $m = 0$ a 20 y una suma de $m + n = 6$ a 20.

Los compuestos de acuerdo con la invención, que se utilizan como reductores de la contracción, comprenden preferiblemente también polioxialquilenos que se desprenden de mezclas de diferentes ácidos carboxílicos, p. ej., mezclas de diferentes ácidos grasos nativos, así como mezclas a base de ácidos grasos monoméricos/diméricos/triméricos. Para el caso de que se utilicen varios compuestos iniciadores en forma de mezcla, el índice α puede someterse también a una distribución estadística.

Los polioxialquilenos de acuerdo con la invención son preferiblemente productos de incoloros a amarillo-anaranjado, que pueden ser transparentes u opacos. En función de la estructura de la cadena de polioxialquileno, los productos son líquidos a la temperatura ambiente, a modo de cera o sólidos. Se prefieren productos líquidos y poco viscosos con menos de 1.000 mPas (25 °C).

Los reductores de la contracción de la Fórmula (I) de baja emisión de acuerdo con la invención pueden prepararse según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, preferiblemente se preparan según el siguiente procedimiento: en la primera etapa se hace reaccionar un compuesto de partida de la Fórmula (II) catalíticamente con

óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas arbitrarias de estos epóxidos. En una segunda etapa opcional se separan en una destilación en vacío monómeros residuales, y el producto de reacción se neutraliza con un ácido tal como ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico o ácido fosfórico, y las sales resultantes se separan eventualmente mediante filtración.

5 Por compuestos iniciadores se entienden en el marco de la presente invención sustancias que forman el comienzo (inicio) del polioxialquileno a preparar, que se obtiene mediante la reacción por adición de óxidos de alquileno.

Los monómeros epoxídicos pueden emplearse en forma pura o mezclados. También puede tener lugar de forma continua a lo largo del tiempo la dosificación de un epóxido adicional a un epóxido ya presente en la mezcla de reacción, de modo que resulta un gradiente de concentraciones creciente del epóxido añadido de forma continua. Los polioxialquilenos resultantes se someten, con ello, a una distribución estadística en el producto final. Las relaciones entre dosificación y estructura del producto son conocidas por el experto en la materia.

10 Como catalizador para la reacción de alcoxilación se utilizan los catalizadores alcalinos conocidos por el experto en la materia, tales como hidróxido de potasio, lejía de potasa, metanolato de sodio o metanolato de potasio. El compuesto iniciador y el catalizador se disponen al comienzo del proceso en el reactor antes de la dosificación de óxido de alquileno, debiéndose ajustar la cantidad de catalizador de modo que se dé una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. La temperatura de reacción de la primera etapa se encuentra preferiblemente en 80 a 220 °C, de manera particularmente preferida en 100 a 180 °C. La presión de la primera etapa asciende en este caso preferiblemente a 0,5 bares hasta 20 bares, preferiblemente a 1,0 hasta 12 bares (absolutos).

20 Después de finalizada la reacción del epóxido sigue preferiblemente una reacción posterior para completar la conversión. La reacción posterior puede llevarse a cabo, p. ej., mediante reacción ulterior a las condiciones de reacción (es decir, manteniendo, p. ej., la temperatura y la presión) sin la adición de eductos. Preferiblemente, la reacción posterior tiene lugar mezclando a fondo la mezcla de reacción, en particular con agitación.

Los epóxidos que no han reaccionado y eventualmente otros componentes volátiles pueden separarse directamente al final de la primera etapa, p. ej., mediante destilación en vacío, arrastre con vapor de agua o gas u otros métodos de desodorización.

Como reactores para la alcoxilación en la primera etapa del procedimiento pueden pasar a emplearse, en principio, todos los tipos de reactor adecuados que dominen la reacción y su tono de calor. La primera etapa del procedimiento puede tener lugar de manera conocida en la técnica del procedimiento de forma continua semi-continua o también en tandas.

30 Uso de los reductores de la contracción de baja emisión:

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la reducción de la contracción de materiales de construcción que contienen aglutinantes minerales, en particular aglutinantes cementosos. En el caso de los materiales de construcción se trata preferiblemente de mortero, pasta autonivelante para suelos, hormigón o pastas de cemento. En el marco del procedimiento, a una mezcla de materiales de construcción no endurecida o bien fraguada se añade al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) tal como se describe precedentemente. En el caso del aglutinante mineral se trata preferiblemente de un aglutinante hidráulico, de manera particularmente preferida de un cemento de acuerdo con la Euronorma EN 197 en forma pura o en forma de mezcla con aglutinantes hidráulicos latentes, preferiblemente cenizas volantes, escorias de alto horno, residuos de esquisto bituminoso, puzolanas naturales o humo de sílice, o cargas inertes, tales como polvo de cal natural. En el marco del procedimiento descrito se prefiere, además, que el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) se añada a la mezcla de materiales de construcción no endurecida en una cantidad de 0,001 – 6,0 %, preferiblemente en una cantidad de 1 a 3 % en peso referido al peso seco del aglutinante. La expresión “mezcla de materiales de construcción no endurecida” se ha de entender a este respecto de modo que, en el momento de la adición, la mezcla no contenga necesariamente todos los componentes del material de construcción posterior, es decir, por ejemplo es posible que después de la adición del al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) se añadan otras sustancias constitutivas necesarias para el material de construcción deseado, tales como agua o granulado de roca. La expresión “no endurecida” se ha de entender de manera que el aglutinante mineral está presente en forma no fraguada o al menos no totalmente fraguada, de modo que la mezcla puede fluir y, preferiblemente, es bombeable.

El polioxialquileno de acuerdo con la Fórmula (I) puede emplearse en este caso tanto en forma líquida, como polvo, por ejemplo soportado, dispersado o bien emulsionado en agua y/o en un disolvente no acuoso o disuelto en agua y/o en un disolvente no acuoso. A elección, el polioxialquileno de acuerdo con la Fórmula (I) puede premezclarse en al menos un aglutinante hidráulico o pasar a emplearse en mortero seco u hormigón. La aportación por mezcla del

polioxialquileno de la Fórmula (I) en el aglutinante puede tener lugar durante la preparación del aglutinante en la fábrica, antes, durante o después de la molienda.

En el caso del soporte, uno o varios polioxialquilenos de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención se absorben, encapsulan o adsorben sobre un soporte o se mezclan con un material de soporte, pudiendo elegirse el material de soporte de materiales inorgánicos u orgánicos o de sus mezclas, preferiblemente ácidos silícicos, óxido de aluminio, arena, cemento, roca volcánica, por ejemplo basalto o piedra pómez, cenizas volantes, bentonitas, xonolitas o cal o almidón, celulosa, granulados de madera o proteínas, granulados de materiales sintéticos, de manera particularmente preferida bajo puntos de vista de los costos se emplean materiales de soporte inorgánicos. Materiales de soporte más particularmente preferidos son ácidos silícicos, óxido de aluminio y piedra pómez, particularmente preferidos son ácidos silícicos.

Es conveniente que el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I), el aglutinante mineral, aditivos, sustancias aditivas y/o granulado de roca, se mezclen primeramente sin la adición de agua y a la premezcla obtenida de esta manera se añada solo agua en un momento posterior. Alternativamente, sin embargo, también es posible mezclar directamente con agua los componentes individuales, es decir, el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I), el aglutinante mineral, aditivos, sustancias aditivas y/o granulado de roca. Además de ello, el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) puede mezclarse durante el proceso de preparación o de transporte del material de construcción con el aglutinante mineral y/o el polvo de cal natural. Para ello, el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) puede añadirse, por ejemplo, al aglutinante seco o amasado con agua, mortero u hormigón en la fábrica, en la obra, en el mezclador, en la bomba de transporte o a través de un mezclador estático con un aparato dosificador de polvo o un aparato dosificador de líquido directamente en la mezcla.

En el presente caso, como "material de construcción" se designa una mezcla consistente en uno o varios aglutinantes minerales y agua, preferiblemente en uno o varios aglutinantes minerales, granulado de roca y agua. En el caso del material de construcción se trata de manera particularmente preferida de un hormigón, mortero, pasta autonivelante para suelos o pastas de cemento. Por la expresión "aglutinante mineral" se ha de entender, en particular, un aglutinante que, en presencia de agua, reacciona en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases hidrato. Esto puede comprender, por ejemplo, un aglutinante hidráulico (p. ej., cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (p. ej., escoria de alto horno), un aglutinante puzolánico (p. ej., cenizas volantes), un aglutinante no hidráulico (p. ej., yeso, cal blanca) o una mezcla de dos o varios de estos aglutinantes. Por "cemento" o "aglutinante cementoso" se entiende principalmente un aglutinante o una composición aglutinante con una proporción de al menos 5 % en peso, en particular al menos 20 % en peso, preferiblemente al menos 35 % en peso, en especial al menos 65 % en peso de klinker de cemento. El klinker de cemento es preferiblemente un klinker de cemento Portland. La presente invención es adecuada, por ejemplo, para cementos de acuerdo con la Norma EN 197-1, en particular para cemento del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV y/o CEM V. Naturalmente, también se adecuan tipos de cemento que estén clasificados en relación con otra Norma o no lo estén (p. ej., cemento fundido de tierra arcillosa, cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento belítico, geopolímeros y sus mezclas).

Junto a al menos el polioxialquileno de la Fórmula (I) de acuerdo con la invención, el material de construcción o bien la mezcla de materiales de construcción precedentemente mencionado puede contener aditivos habituales. Ejemplos son licuadores de hormigón, agentes fluyentes, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, formadores de poros de aire, dispersiones poliméricas, aceleradores, retardadores, estabilizadores, modificadores de la viscosidad, polvos en redispersión, agentes de retención de agua, fibras (p. ej., fibras de acero o de material sintético), sellantes. Además, el material de construcción o bien la mezcla de materiales de construcción puede contener aditivos habituales, p. ej., cenizas volantes, escoria de alto horno, polvo de cal natural (p. ej., harina de cuarzo/de piedra caliza), fibras (p. ej., fibras de acero o de material sintético), pigmentos, trass, dispersión polimérica. Además, el material de construcción o bien la mezcla de materiales de construcción puede contener granulado de roca, tal como, p. ej., arena, grava, gravilla y/o piedras. En este caso, es irrelevante si se mezclan previamente aglutinantes minerales, aditivos, sustancias aditivas, granulado de roca, etc. como "mezcla en seco" y ésta se mezcle con agua en un momento posterior, o los componentes individuales se mezclen junto con el agua.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición de materiales de construcción que contiene

i) al menos un aglutinante mineral, preferiblemente un aglutinante cementoso, y
 ii) al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) tal como se describe precedentemente. Para formas de realización preferidas en relación con la configuración del al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I), su contenido en la composición, así como otras sustancias constitutivas de la composición de materiales de construcción se remite a los datos que anteceden incluidos los datos con respecto a materiales de construcción y mezclas de materiales de construcción que son trasladables análogamente a la composición de materiales de construcción de acuerdo con la invención.

En los Ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención, cuya gama de aplicación resulta de toda la descripción y de las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

5 Los polioxilalquilenos de baja emisión de acuerdo con la invención, el procedimiento para su preparación, así como el uso de acuerdo con la invención como reductores de la contracción se describen en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención tenga que limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo.

Ejemplos:

Mediciones por GPC:

10 Las mediciones por GPC para la determinación de la polidispersidad y las masas molares medias M_w se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, caudal 1 ml/min, concentración de la muestra 10 g/l, detector RI, evaluación frente al patrón de propilenglicol.

Determinación del índice de OH:

15 Los índices de hidroxilo se determinaron según el método DGF C-V 17 a (53) de la Sociedad Alemana para la Ciencia de Grasas. En este caso, las muestras se acetilaron con anhídrido del ácido acético en presencia de piridina y se determinó el consumo de anhídrido del ácido acético mediante titulación con lejía de potasa 0,5 n en etanol frente a fenoltaleína.

Determinación de la viscosidad:

20 Las viscosidades se midieron basándose en la Norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación de la marca Haake RV12 a 25 °C.

Determinación del contenido en VOC:

a) Ensayos en la cámara de examen

25 Los ensayos en la cámara de examen se llevaron a cabo basándose en el método de ensayo "Determinación de compuestos orgánicos volátiles para la caracterización de materiales de instalación, adhesivos, productos de construcción y barnices para parquet" controlados por emisiones de la Asociación de Materiales de Instalación, Adhesivos y Productos de Construcción, Pegamentos y Productos de la Construcción Controlados por Emisiones e. V. (GEV) con la actualización del 15.4.2013. Muestras de mortero que contenían los reductores de la contracción respectivos se agitaron con agua, se colocaron en un cuenco metálico y se dispusieron en una cámara de examen de 30 l. El almacenamiento tuvo lugar a 23 °C, 50 % de humedad relativa del aire y cambio de aire de 0,5 por hora. Al cabo de 3, 10 y 28 días se tomaron en cada caso dos muestras del recinto de gas de la cámara de examen: una muestra para el análisis de las emisiones con GC-MS (Tenax), la otra muestra para la determinación de aldehídos mediante HPLC (DNPH).

b) Método rápido mediante GC

35 Las mediciones de VOC se llevaron a cabo conforme a la Norma DIN EN ISO 11890-2 "Materiales de revestimiento-Determinación del contenido en compuestos orgánicos volátiles (contenido en VOC)" se llevaron a cabo según un procedimiento de cromatografía de gases, utilizándose tetradecano con un punto de ebullición de 251 °C en condiciones normales como sustancia marcadora. Como VOC son válidos todos los compuestos, cuyos tiempos de retención se encuentren por debajo de los de la sustancia marcadora. El contenido en VOC se determinó matemáticamente a partir de las superficies pico y representa la proporción en masa de los componentes orgánicos volátiles en porcentaje, referido a la masa total de la muestra examinada.

Mezcla del material de construcción (mezcla de materiales de construcción):

45 La preparación de una mezcla tuvo lugar basándose en la Norma DIN EN 206-1. Cemento, eventualmente sustancias aditivas, aditivos y granulado de roca se mezclaron previamente en un mezclador, p. ej., un mezclador de platos. Después de realizada la adición de agua, así como después de la subsiguiente adición de agente de flujo o bien licuador de hormigón se mezcló en cada caso de nuevo.

Determinación de la consistencia de la mezcla de materiales de construcción frescos:

La medida de expansión se determinó según la Norma DIN EN 12350-5 o según la Norma DIN EN 13395-1. La determinación de la magnitud de flujo se llevó a cabo en base a la Norma DIN EN 12350-8. En lugar del “embudo de sedimentación” se utilizó un “cono de Hägermann”. Otros métodos aplicados se describen en la directriz DAfStb “Herstellung und Verwendung von zementgebundenem Vergussbeton und Vergussmörtel”.

5 Determinación del contenido de poros de aire de la mezcla de materiales de construcción reciente:

El contenido de poros de aire se determinó basándose en la Norma DIN EN 12350-7. El volumen del aparato de examen del contenido de aire ascendió a 1 litro o a 5 litros.

Determinación de la contracción temprana:

10 Procesos de contracción y dilatación en las muestras de materiales de construcción durante el proceso de fraguado se midieron mediante una ranura de contracción. En una ranura metálica a base de acero fino inoxidable se introduce mortero fresco. Un punzón apoyado de forma móvil en un lado de la ranura transfiere la modificación de la longitud a una sonda de medición muy sensible. En el otro extremo de la ranura se encuentra un garfio que mantiene fija a la muestra en la pared de la ranura. Un gancho similar se encuentra en el punzón de la sonda. La muestra está apoyada casi sin rozamiento en la ranura.

15 Determinación de la contracción a largo plazo de la mezcla de materiales de construcción sólida:

La contracción se llevó a cabo según la Norma DIN 52450 (1985). El método alternativo se basa en esta Norma. La diferencia estriba en que se utilizaron probetas con las medidas de 100 mm x 100 mm x 500 mm y correspondientes aparatos de examen.

20 Determinación de las resistencias a la presión y a la tracción por flexión de la mezcla de materiales de construcción sólida:

Las resistencias a la presión y a la tracción por flexión se examinaron según las Normas DIN EN 12390-3, DIN EN 12390-5, DIN EN 196-1 o bien DIN EN 13892-2.

Ejemplos de síntesis de los reductores de la contracción:

Ejemplo 1:

25 Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 8 moles de OP

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 806 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 18,5 g de KOH y se calentaron bajo agitación hasta 130 °C. En el reactor se hizo un vacío hasta una presión interna de 30 mbar con el fin de separar por destilación eventuales sustancias constitutivas volátiles presentes y se inertizó con nitrógeno. 2367 g de óxido de propileno se aportaron dosificadamente en el espacio de 4 h a una temperatura interna de 130 °C y una presión interna de 3 a 4 bares (absolutos). Después de una reacción posterior durante 1,5 h a 130 °C, se separaron por destilación porciones volátiles en vacío a 130 °C. El producto de alcoxilación se enfrió por debajo de 90 °C, se neutralizó con ácido fosfórico y se expulsó del reactor a través de un filtro. El producto era casi incoloro y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 101 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 680 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,11.

Ejemplo 2:

Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 12 moles de OE

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 806 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 12,5 g de KOH y se calentaron bajo agitación hasta 130 °C. En el reactor se hizo un vacío hasta una presión interna de 30 mbar con el fin de separar por destilación eventuales sustancias constitutivas volátiles presentes y se inertizó con nitrógeno. 2689 g de óxido de etileno se aportaron dosificadamente en el espacio de 2 h 40 min a una temperatura interna de 160 °C y una presión interna de como máximo 4,5 bares (absolutos). Después de una reacción posterior durante 1 h a 160 °C, se separaron por destilación porciones volátiles en vacío a 160 °C. El producto de alcoxilación se enfrió por debajo de 90 °C, se neutralizó con ácido fosfórico y se expulsó del reactor a través de un filtro. El producto era casi incoloro y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 88,5 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 680 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,12.

Ejemplo 3:

Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido neodecanoico y 8 moles de OE

5 En un autoclave de 5 litros se dispusieron 689 g de ácido neodecanoico y 3,6 g de lejía de potasa (al 45%) y se calentaron bajo agitación hasta 130 °C. En el reactor se hizo un vacío hasta una presión interna de 30 mbar con el fin de separar por destilación eventuales sustancias constitutivas volátiles presentes y se inertizó con nitrógeno. 1408 g de óxido de etileno se aportaron dosificadamente en el espacio de 3,5 h a una temperatura interna de 170 °C y una presión interna de como máximo 4,5 bares (absolutos). Después de una reacción posterior durante 0,5 h a 170 °C, se separaron por destilación porciones volátiles en vacío. El producto de alcoxilación se enfrió por debajo de 90 °C, se neutralizó con ácido láctico y se expulsó del reactor a través de un filtro. El producto era casi incoloro y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 101,9 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 540 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,09.

Ejemplo 4:

Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, 8 moles de OP y 8 moles de OE

15 Preparación conforme al Ejemplo 1, con la diferencia de que en el autoclave se dispusieron 403 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 5,8 g de metanolato de potasio y a 130 °C se aportó dosificadamente una mezcla homogénea a base de 1182 g de óxido de propileno y 897 g de óxido de etileno. El producto de alcoxilación neutralizado con ácido fosfórico era casi incoloro y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 58,2 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,2 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 935 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,12.

Ejemplo 5:

Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido benzoico y 5 moles de OE y 5 moles de OP

25 Preparación conforme al Ejemplo 1, con la diferencia de que en el autoclave se dispusieron 488 g de ácido benzoico y 7,5 g de metanolato de sodio y a 130 °C se aportaron dosificadamente primero 880 g de óxido de etileno y, a continuación, 1160 g de óxido de propileno. El producto de alcoxilación a modo de bloque neutralizado con ácido fosfórico era ligeramente amarillento y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 90,1 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 610 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,14.

Ejemplo 6:

30 Preparación de un polioxialquileno a partir de ácido oleico y 12 moles de OE

35 Preparación conforme al Ejemplo 3, con la diferencia de que en el autoclave se dispusieron 561 g de ácido oleico y 2,5 g de lejía de potasa (al 45 %) y a 150 °C se aportaron dosificadamente 1056 g de óxido de etileno. El producto de alcoxilación no neutralizado era parduzco y poco viscoso a la temperatura ambiente. El índice de OH era de 71,3 mg de KOH/g, el índice de acidez de 0,0 mg de KOH/g. De acuerdo con el análisis por GPC, el producto presenta una masa molar media ponderal M_w de 785 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,16.

Ejemplo 7:

Preparación de un polvo en forma soportada

40 En el cuenco de agitación de una mezcladora intensiva (p. ej., de la razón social Eirisch) se dispusieron 333 g de ácido silícico y se dispusieron 67 g del polioxialquileno según el Ejemplo 1 (ácido 3,5,5-trimetilhexanoico + 8 OP). A continuación, se mezcló durante 5 minutos a 2000 rpm.

Examen del contenido en VOC:

Los polioxialquilenos puros se analizaron en cuanto a su contenido en VOC por cromatografía de gases según el ensayo rápido descrito.

Tabla 1: Contenido en VOC de reductores de la contracción

| Ejemplo | Reductor de la contracción | VOC con relación a hexilenglicol (%) |
|------------------------------|--|--------------------------------------|
| (no conforme a la invención) | Hexilenglicol | 100 |
| (no conforme a la invención) | Neopentilglicol | 100 |
| 1 | Ácido 3,5,5-trimetilhexanoico + 8 OP | 0,29 |
| 2 | Ácido 3,5,5-trimetilhexanoico + 12 OE | < 0,1 |
| 3 | Ácido neodecanoico + 8 OE | < 0,1 |
| 4 | Ácido 3,5,5-trimetilhexanoico + 8 OP/ 8 OE | < 0,1 |
| 5 | Ácido benzoico + 5 OE + 5 OP | 0,2 |
| 6 | Ácido oleico + 12 OE | < 0,1 |

5 De muestras seleccionadas se llevaron a cabo según el ensayo de la cámara de examen según el procedimiento GEV (tal como se ha descrito arriba) de muestras de mortero, modificadas con diferentes reductores de la contracción. La dosificación ascendió a 0,3 % de sustancia activa referida al mortero total.

Para la evaluación de emisiones de VOC se recurre al denominado valor TVOC (siglas inglesas de contenido orgánico volátil total; intervalo de retención C6 – C16) y se indica en equivalentes de tolueno.

Tabla 2: Valores de TVOC de muestras de mortero con reductores de la contracción en el ensayo de la cámara de examen según el procedimiento GEV

| | TVOC al 3 ^{er} día | TVOC al 28 ^o día |
|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Reductor de la contracción habitual neopentilglicol | 3710 µg/m ³ | 1980 µg/m ³ |
| Compuesto conforme a la invención Ejemplo1 | 50 µg/m ³ | < 10 µg/m ³ |
| Valor límite según criterios de GEV *: | | |
| p. ej. EC1 ^{plus} | ≤ 750 µg/m ³ | ≤ 60 µg/m ³ |
| p. ej. EC1 | ≤ 1000 µg/m ³ | ≤ 100 µg/m ³ |
| p. ej. EC2 | ≤ 3000 µg/m ³ | ≤ 300 µg/m ³ |

10 * para grupo de productos 1: Productos minerales.

El reductor de la contracción habitual no cumple ninguno de los criterios de GEV que actualmente representa el estado de la técnica para materiales de construcción de baja emisión. A diferencia de ello, el mortero con el reductor de la contracción de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) rebasa por debajo en un múltiplo los criterios de GEV. Los otros compuestos de acuerdo con la invención conforme a los Ejemplos 2 a 7 alcanzan valores de TVOC bajos equiparables.

15 El establecimiento de las propiedades reductoras de la contracción de las sustancias de acuerdo con la invención se llevó a cabo en una receta de mezcla de materiales de construcción que se componía, entre otros, de 330 kg/m³ de cemento, 1700 kg/m³ de polvo y granulado de roca, así como 210 kg de agua. La diferencia entre las mezclas comparativas consistía únicamente en el componente reductor de la contracción.

Tabla 3: Valores característicos de la mezcla de materiales de construcción fresca y sólida:

| | MEZCLA | | | | | | |
|---|----------|-----------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | A | B | C | D | E | F | G |
| Reductor de la contracción (SR) | sin | Neopentilglicol | Hexilenglicol | del Ej. 1 | del Ej. 2 | del Ej. 3 | del Ej. 4 |
| Dosificación de SR [% en peso de cemento] | -- | 2,0 % | 2,0 % | 2,0 % | 2,0 % | 2,0 % | 2,0 % |
| Medida de flujo después de 5 min | 235 mm | 240 mm | 230 mm | 225 mm | 230 mm | 240 mm | 230 mm |
| Resistencia a la presión después de 28 d | 34,8 MPa | 34,5 MPa | 33,7 MPa | 39,2 MPa | 31,1 MPa | 33,4 MPa | 35,7 MPa |

20

Tabla 4: Valores de contracción temprana: los datos están normalizados a la mezcla de referencia. Los valores de la mezcla de referencia ascienden por definición en cada momento de medición a 100 %. Un valor menor que 100 % significa que la contracción de esta mezcla era menor que la de la mezcla de referencia.

| | A | B | C | D | E | F | G |
|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 1 h | 100% | 30,0% | 32,9% | 12,9% | 25,7% | 100,4% | 28,6% |
| 5 h | 100% | 26,0% | 41,0% | 25,3% | 76,4% | 85,5% | 24,9% |
| 10 h | 100% | 35,4% | 20,2% | 59,4% | 64,2% | 65,0% | 21,9% |
| 15 h | 100% | 68,8% | 26,8% | 42,7% | 76,3% | 41,3% | 33,8% |
| 20 h | 100% | 77,8% | 58,1% | 43,2% | 69,2% | 46,1% | 42,6% |
| 24 h | 100% | 78,3% | 65,7% | 43,2% | 67,8% | 47,0% | 44,6% |
| 32 h | 100% | 78,6% | 67,3% | 42,9% | 67,5% | 46,8% | 44,8% |
| 48 h | 100% | 77,6% | 67,0% | 42,3% | 66,7% | 46,2% | 44,8% |

5

Tabla 5: Valores de contracción a largo plazo según Graf-Kaufmann

| | A [mm/m] | B [mm/m] | C [mm/m] | D [mm/m] | E [mm/m] | F [mm/m] | G [mm/m] |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 d | -0,253 | -0,247 | -0,169 | -0,051 | -0,182 | -0,140 | -0,044 |
| 5 d | -0,476 | -0,333 | -0,300 | -0,218 | n.d. | -0,316 | -0,227 |
| 7 d | n.d. | -0,393 | -0,333 | -0,278 | -0,391 | -0,407 | -0,284 |
| 14 d | -0,589 | -0,473 | -0,422 | -0,351 | n.d. | -0,491 | -0,364 |
| 21 d | -0,633 | -0,498 | -0,460 | -0,376 | -0,511 | -0,511 | -0,387 |
| 28 d | -0,638 | -0,507 | -0,496 | -0,391 | -0,516 | -0,531 | -0,402 |
| 56 d | -0,688 | -0,520 | -0,498 | -0,451 | n.d. | -0,563 | -0,470 |

10

Las propiedades reductoras de la contracción de los compuestos de acuerdo con la invención se sometieron a ensayo en una formulación de materiales de construcción adicional (Tabla 6), que se componía de la siguiente manera: 647 kg/m³ de cemento, 260 kg/m³ de polvo de roca, 1293 kg/m³ de arena de grano 0-2 mm y 453 kg/m³ de agua. Como referencia servían mezclas sin reductor de la contracción, así como con neopentilglicol. La contracción se llevó a cabo según la Norma DIN 52450 (1985) en probetas con las dimensiones de 400 mm x 400 mm x 1600 mm.

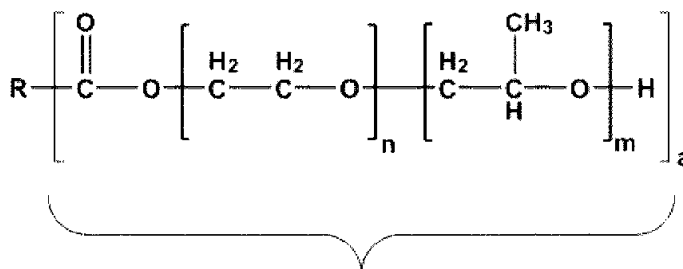
Tabla 6: Valores de contracción a largo plazo según la Norma DIN 52450 (1985)

| | sin SR [mm/m] | Neopentilglicol [mm/m] | del Ej. 1 [mm/m] | del Ej. 2 [mm/m] | del Ej. 4 [mm/m] |
|------|------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 d | -0,10 | -0,09 | -0,05 | -0,12 | -0,06 |
| 7 d | -0,44 | -0,30 | -0,25 | -0,35 | -0,15 |
| 14 d | -0,76 | -0,38 | -0,39 | -0,40 | -0,30 |
| 21 d | -0,89 | -0,58 | -0,50 | -0,60 | -0,51 |
| 28 d | -1,00 | -0,62 | -0,65 | -0,70 | -0,55 |
| 56 d | -1,15 | -0,72 | -0,65 | -0,72 | -0,62 |

15

REIVINDICACIONES

1. Uso de polioxialquilenos de la Fórmula (I) como agentes reductores de la contracción para aglutinantes minerales y materiales de construcción fabricados a partir de los mismos,



Radical polioxialquileno A

Fórmula (I)

- 5 en donde
 R, independientemente entre sí, es un radical hidrocarbonado a-valente, lineal o ramificado, saturado, insaturado una vez o varias veces, alifático, cicloalifático o aromático con 3 a 38 átomos de carbono, en donde la cadena hidrocarbonada está sustituida con a radicales polioxialquileno A,
 a = 1 a 4,
 10 n = 0 a 40,
 m = 0 a 40,
 con la condición de que
 la suma de n y m sea = 4 a 80, en donde las unidades designadas con n y m están distribuidas a elección a modo de bloque o estadísticamente en la cadena de poliéter y las unidades designadas con n y m representan los valores
 15 medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que en la Fórmula (I) el radical R, independientemente uno de otro, es un radical hidrocarbonado alifático con 3 a 38 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 17 átomos de carbono, en donde la cadena hidrocarbonada está sustituida en posición terminal con 1 o 2 radicales polioxialquileno A, y a es igual al número de los radicales polioxialquileno A 1 o 2.
- 20 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los radicales R se derivan de un ácido graso o un ácido graso dimérico.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los radicales R se derivan de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido icosanoico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido isoesteárico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, o de los ácidos grasos diméricos que se derivan de los ácidos carboxílicos insaturados
 30 precedentemente mencionados.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en la Fórmula (I) a es menor que 3, preferiblemente es 1.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la Fórmula (I) m = 2 a 30, preferiblemente es 4 a 20 y n = 2 a 30, preferiblemente es 4 a 20 y la suma de n y m es 6 a 40, preferiblemente 8 a 20.
- 35 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los polioxialquilenos de la Fórmula (I) presentan una masa molar media ponderal de 300 a 15.000 g/mol, preferiblemente de 400 a 5.000 g/mol y de manera particularmente preferida de 500 a 2.500 g/mol.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los polioxialquilenos de la Fórmula (I) están aplicados sobre un soporte.

9. Procedimiento para la reducción de la contracción de materiales de construcción que contienen aglutinantes minerales, en particular aglutinantes cementosos, preferiblemente de mortero, pasta autonivelante para suelos, hormigón o pastas de cemento, caracterizado por que a una mezcla de materiales de construcción no endurecida se añade al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) según las disposiciones de las reivindicaciones 1 a 8.
- 5 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el polioxialquileno de la Fórmula (I) se añade a la mezcla de materiales de construcción en una cantidad de 0,001 – 6,0 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso referido al peso seco del aglutinante mineral.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que la mezcla de materiales de construcción contiene aditivos y/o sustancias aditivas y/o granulados de roca habituales.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que
i) se mezclan el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I), aglutinantes minerales, aditivos, sustancias aditivas y/o granulados de roca sin la adición de agua, y a la premezcla así obtenida se añade agua en un momento posterior, o
ii) los componentes individuales se mezclan junto con agua.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I) se mezcla durante el proceso de producción o de transporte del material de construcción con el aglutinante mineral y/o el polvo de roca.
14. Composición de materiales de construcción, que comprende
i) al menos un aglutinante mineral, preferiblemente un aglutinante cementoso y
ii) al menos un polioxialquileno de la Fórmula (I)
- 20 según las disposiciones de una de las reivindicaciones 1 a 8.