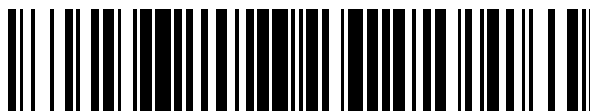


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 455**

51 Int. Cl.:

C04B 16/04 (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2014** **PCT/EP2014/056943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014** **WO14170159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2014** **E 14715607 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** **EP 2986580**

54 Título: **Uso de polímeros peine para el control de la reología de composiciones de aglutinantes minerales**

30 Prioridad:

17.04.2013 EP 13164078

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

22.03.2018

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

FRUNZ, LUKAS;
LORCET, LOIC;
ZIMMERMANN, JÖRG;
PETRIOL, PIERRE;
GUEVILLE, JULIEN y
DE CARVALHO, WALTER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 455 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

Uso de polímeros peine para el control de la reología de composiciones de aglutinantes minerales

Campo técnico

- 5 La invención se refiere al uso de un polímero peine para el aumento del caudal y/o para la reducción de la viscosidad de una composición de aglutinante mineral. Otro aspecto de la invención se refiere a una composición de aglutinante mineral, así como a un cuerpo moldeado endurecido que contiene el polímero peine.

Estado de la técnica

- 10 Agentes dispersantes o agentes de flujo se emplean en la industria de la construcción como licuadores o agentes reductores del agua para composiciones de aglutinantes tales como, p. ej., hormigón, mortero, cementos, yesos y cal. Los agentes dispersantes son, por lo general, polímeros orgánicos que se añaden al agua de amasado o se agregan en forma de un sólido a las composiciones de aglutinantes. Con ello, se pueden modificar de manera ventajosa tanto la consistencia de la composición de aglutinante durante el tratamiento como las propiedades en estado endurecido.

- 15 La elección y dosificación de un agente dispersante adecuado depende particularmente de la composición específica, de la técnica de tratamiento o de la finalidad de empleo de la composición de aglutinante. Precisamente en el caso de composiciones de aglutinantes especiales tales como, p. ej., hormigones especiales o morteros especiales, esto representa un problema sofisticado.

- 20 A los hormigones especiales pertenece, p. ej., el denominado "hormigón autocompactante" (en inglés Self-Compacting Concrete). El hormigón autocompactante presenta una capacidad de flujo única y un comportamiento de autocompactación. Así, el hormigón autocompactante fluye rápidamente y exento de segregación, netamente en virtud de la fuerza de la gravedad, rellena cavidades automáticamente y se ventila sin una aplicación de energía de compactación. Una vibración tal como en el caso del hormigón habitual no es, por lo tanto, necesaria. El hormigón autocompactante es, por lo tanto, particularmente ventajoso cuando se solicitan elevados rendimientos de montaje, en el caso de formas geométricas sofisticadas, en el caso de una armadura de malla estrecha, en el caso de grosores escasos de las piezas componentes o en situaciones en las que una aplicación de energía de compactación adicional sólo es posible con dificultad o no es posible en absoluto. El hormigón autocompactante presenta, en comparación con el hormigón habitual, típicamente una línea de tamizado modificada y/o un mayor contenido de grano harinoso.

- 30 En el caso del hormigón autocompactante se alcanzan propiedades de tratamiento óptimas sólo cuando tanto el límite de fluencia o la medida de flujo de asentamiento como también la viscosidad o el caudal del hormigón son ajustados al mismo tiempo en cada caso en determinados intervalos. En caso contrario, puede producirse fácilmente una segregación o bien separación de los componentes del hormigón, puede resultar un comportamiento de flujo insuficiente o bien un estancamiento o se manifiestan inclusiones de aire indeseadas.

- 35 La elección de un agente dispersante adecuado y su dosificación en el hormigón autocompactante no es, por lo tanto, trivial. En la práctica, se emplean habitualmente licuadores de alto rendimiento en forma de éteres de policarboxilato.

- 40 El documento WO 2009/044046 da a conocer a este respecto, p. ej., agentes dispersantes a base de polímeros peine basados en policarboxilato, con los cuales se pueden reducir, entre otros, las viscosidades de composiciones de aglutinantes autoniveladoras. Los polímeros peine presentan en este caso grupos hidrofóbicos especiales en las cadenas laterales.

- El documento US 2012/0095134 A1 describe el uso de polímeros especiales para mejorar la viscosidad de composiciones hidráulicas, entre otros, en relación con el hormigón autocompactante. En este caso, para la reducción de la viscosidad de composiciones hidráulicas se utilizan polímeros peine con grupos hidrofóbicos especiales.

- 45 Muchos de los agentes dispersantes conocidos no son capaces, sin embargo, de convencer por completo. Por una parte, agentes dispersantes conocidos influyen a menudo tanto en la medida del flujo de asentamiento como también al mismo tiempo en el caudal de la composición de aglutinante mineral. Por consiguiente, apenas es posible un aumento preestablecido del caudal de la composición de aglutinante mineral, sin modificar con ello el límite de fluidez o la medida de asentamiento. Otros agentes dispersantes requieren grupos químicos especiales o estructuras químicas complicadas, lo cual complica y encarece de nuevo la producción.

- 50 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de agentes dispersantes mejorados que no presenten los inconvenientes mencionados.

Descripción de la invención

Misión de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un agente dispersante que posibilite un aumento preestablecido del caudal y/o una reducción de la viscosidad de composiciones de aglutinantes minerales. A ser posible, en este caso deben permanecer invariadas, en la medida de lo posible, otras propiedades de las composiciones de aglutinantes minerales, en particular la medida de asentamiento o el límite de fluidez. Preferiblemente, el agente dispersante debe poder ser utilizado, además, con otros aditivos. El agente dispersante debe ser adecuado, en particular, para hormigón autocompactante.

Sorprendentemente, se encontró que la misión se puede resolver mediante las características de la reivindicación 1 independiente.

El núcleo de la invención radica en el uso de un polímero peine para el aumento del caudal y/o la reducción de la viscosidad de una composición de aglutinante mineral, presentando el polímero peine una cadena principal que comprende grupos ácido y estando unidas a la cadena principal cadenas laterales, y en donde un peso molecular medio numérico (M_n) de todas las cadenas laterales asciende a 120 - 1.000 g/mol, y una relación molar de los grupos ácido a las cadenas laterales se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2.

Como se ha manifestado, en el caso de utilizar los polímeros peine de acuerdo con la invención se pueden obtener composiciones de aglutinantes minerales, p. ej., en forma de hormigón autocompactante, con una capacidad de carga y un caudal fuertemente mejorados. Esto, sin que se manifiesten segregaciones o separaciones significativas de las composiciones de aglutinantes o inclusiones de aire. Es también particularmente sorprendente que, a pesar del aumento del caudal, el límite de fluencia de las composiciones de aglutinantes no se ve afectado esencialmente por los polímeros peines utilizados.

Además, se encontró que los polímeros peine utilizados de acuerdo con la invención son bien compatibles con otros aditivos tales como, p. ej., otros dispersantes.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Modos para realizar la invención

Un primer aspecto de la invención se refiere al uso de un polímero peine para el aumento del caudal y/o para la reducción de la viscosidad de una composición de aglutinante mineral, presentando el polímero peine una cadena principal que comprende grupos ácido y estando unidas a la cadena principal cadenas laterales, y en donde un peso molecular medio numérico de todas las cadenas laterales asciende a 120 - 1.000 g/mol, y una relación molar de los grupos ácido a las cadenas laterales se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2.

Como medida del caudal se considera en cuestión el tiempo t_{500} conforme a la norma DIN EN 12350-8:2010-12 ("Examen de hormigón fresco - Parte 8: Hormigón autocompactante - Ensayo de flujo de asentamiento"). El tiempo t_{500} es esencialmente el tiempo en el que con la composición de aglutinante mineral amasada o elaborable se alcanza una medida de flujo de asentamiento de 500 mm (diámetro). Cuanto más breve sea el tiempo t_{500} , tanto mayor será el caudal.

De manera correspondiente a la norma DIN EN 12350-8:2010-12, el caudal es, además, una medida de la viscosidad. Cuanto más breve sea el tiempo t_{500} , tanto mayor será el caudal y tanto menor será la viscosidad de la composición de aglutinante mineral.

En el caso del uso de acuerdo con la invención del polímero peine, una composición de aglutinante mineral amasada con agua muestra un caudal aumentado y/o una menor viscosidad. Esto significa que la composición, después de la adición del polímero peine de acuerdo con la invención, fluye más rápidamente o presenta una menor viscosidad en comparación con una composición análoga que, sin embargo, no contiene el polímero peine, o en comparación con una composición análoga que no contiene un polímero peine de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, el polímero peine en el caso del uso de acuerdo con la invención y de una dosificación de 1% en peso referido al contenido en aglutinante influye sobre el límite de fluencia de la composición de aglutinante mineral, medida según la norma DIN EN 12350-8:2010-12, en menos de 15%, en particular en menos de 10%, preferiblemente en menos de 5%, en especial en menos de 2% o en menos de 1%. Esto significa que la medida de asentamiento y/o el límite de fluencia de la composición de aglutinante mineral después de la adición de 1% en peso del polímero peine de acuerdo con la invención se desvía menos de 15%, en particular menos de 10%, preferiblemente menos de 5%, en especial menos de 2% o menos de 1% de la medida de asentamiento de una composición análoga que no contiene el polímero peine de acuerdo con la invención.

Conforme a la invención, un peso molecular medio numérico (M_n) de las cadenas laterales es 120 - 1.000 g/mol. En este caso, es posible que junto a cadenas laterales con un peso molecular en el intervalo de 120 - 1.000 g/mol,

también estén presentes aquellas con peso molecular menor que 120 g/mol y/o mayor que 1000 g/mol. Por término medio, el peso molecular medio numérico (M_n) de todas las cadenas laterales está, sin embargo, siempre en el intervalo de 120 - 1.000 g/mol.

- 5 De acuerdo con una forma de realización ventajosa, un peso molecular medio numérico máximo de las cadenas laterales es menor que 1.000 g/mol. En este caso, no se presentan cadenas laterales con un peso molecular medio numérico superior a 1.000 g/mol.

10 Preferiblemente, un peso molecular medio numérico (M_n) de las cadenas laterales se encuentra en el intervalo de 160 - 900 g/mol, preferiblemente 250 - 800 g/mol, en particular 300 - 750 g/mol, en especial 400 - 600 g/mol o 450 - 550 g/mol. Con ello, se alcanza un aumento óptimo del caudal y, al mismo tiempo, se minimiza la influencia sobre la medida de asentamiento.

Para aplicaciones especiales pueden ser adecuados, sin embargo, también otros pesos moleculares.

El peso molecular medio ponderal (M_w) y el peso molecular medio numérico (M_n) se determinan en el presente caso mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con polietilenglicol (PEG) como patrón. Esta técnica es en sí conocida por el experto en la materia.

- 15 La relación molar de los grupos ácido a las cadenas laterales se encuentra, en particular, en el intervalo de 0,75 - 1,7, especialmente de 0,8 - 1,6, en particular de 0,85 - 1,5 o 0,9 - 1,2.

Ventajosamente, las cadenas laterales están unidas a la cadena principal a través de grupos éster, éter, amida y/o imida. Se prefieren grupos éster, éter y/o amida, en particular grupos éster y/o éter.

- 20 En particular, las cadenas laterales contienen cadenas laterales de poli(óxido de alquileo). Preferiblemente, las cadenas laterales se componen en al menos 50% en moles, en particular en al menos 75% en moles, preferiblemente en al menos 95% en moles, en especial en al menos 98% en moles o 100% en moles de cadenas laterales de poli(óxido de alquileo).

- 25 Preferiblemente, una porción de las unidades de óxido de etileno en las cadenas laterales de poli(óxido de alquileo), referida a todas las unidades de óxido de alquileo presentes en las cadenas laterales, asciende a más de 90% en moles, en particular a más de 95% en moles, preferiblemente a más de 98%, en especial a 100% en moles.

En particular, las cadenas laterales de poli(óxido de alquileo) no presentan grupos hidrofóbicos, en particular óxidos de alquileo con tres o más átomos de carbono.

- 30 Una elevada proporción de unidades de óxido de etileno o un bajo contenido en óxidos de alquileo con tres o más átomos de carbono reduce el riesgo de una inclusión indeseada de aire.

Las cadenas laterales de poli(óxido de alquileo) presentan, en particular, una estructura de acuerdo con la fórmula

$-[AO]_n-R^a$. En este caso, en particular, A = alquileo C_2 a C_4 . R^a representa preferiblemente H, un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo ciclohexilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} . Ventajosamente, $n = 2 - 250$.

- 35 La expresión "grupos ácidos" abarca en este caso, en particular, grupos carboxi, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido fosfónico. Los grupos ácido pueden estar presentes en cada caso en forma protonizada, en forma desprotonizada, p. ej., como anión, y/o en forma de una sal con un contraión o catión. Los grupos ácidos pueden presentarse, por lo tanto, p. ej., parcial o totalmente neutralizados.

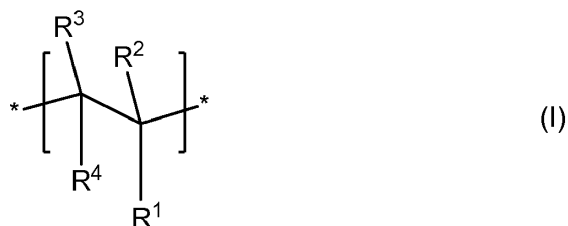
- 40 Los grupos ácido presentan, en particular, una estructura de acuerdo con la fórmula $-COOM$, $-SO_2-OM$, $-O-PO(OM)_2$ y/o $-PO(OM)_2$. De manera muy particularmente preferida, los grupos ácido presentan una estructura conforme a la fórmula $-COOM$. Cada uno de los M representa en este caso, independientemente de los restantes, H, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo amonio orgánico.

En el caso de que M sea un grupo amonio orgánico, éste se deriva, en particular, de alquilaminas o de aminas C-hidroxiladas, en particular de hidroxialquilaminas tales como, p. ej., etanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

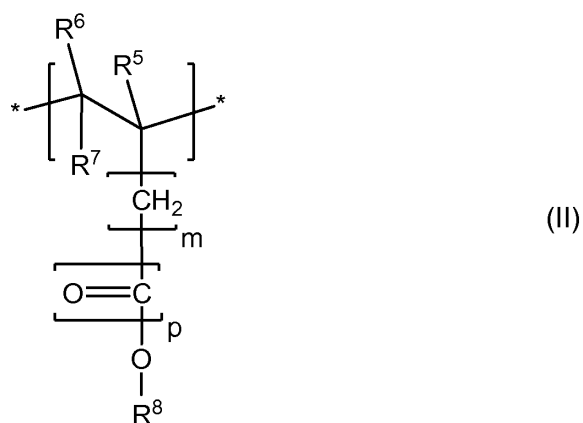
- 45 Un peso molecular medio ponderal (M_w) del polímero peine asciende, en particular, a 5.000 - 150.000 g/mol, preferiblemente a 10.000 - 100.000 g/mol. Un peso molecular medio numérico (M_n) del polímero peine asciende, ventajosamente, a 3.000 - 100.000 g/mol, en particular a 8.000 - 70.000 g/mol.

El polímero peine comprende, preferiblemente, las siguientes unidades estructurales parciales o se compone de ellas:

a) a partes molares de una unidad estructural parcial **S1** de la fórmula (I)

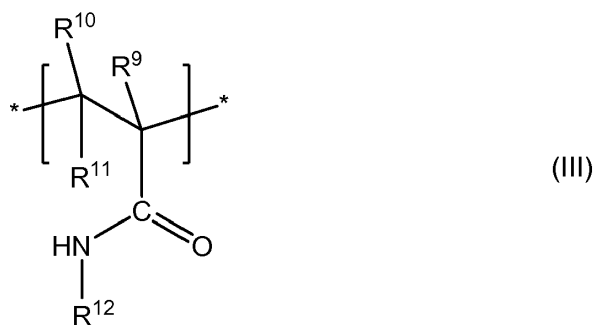


b) b partes molares de una unidad estructural parcial **S2** de la fórmula (II)

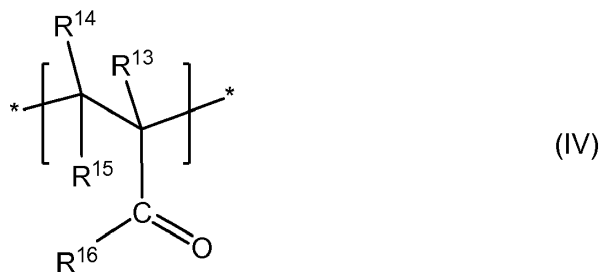


5

c) opcionalmente, c partes molares de una unidad estructural parcial **S3** de la fórmula (III)



d) opcionalmente, d partes molares de una unidad estructural parcial **S4** de la fórmula (IV)



en donde

- 10 R^1 , en cada caso independientemente uno de otro, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$
 y/o $-\text{PO(OM)}_2$,
 R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{14} , en cada caso independientemente uno de otro, representan H o
 un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 15 R^4 , R^7 , R^{11} y R^{15} , en cada caso independientemente uno de otro, representan H, $-\text{COOM}$ o un
 grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

- M, independientemente uno de otro, H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion amonio, un grupo amonio orgánico,
 $m = 0, 1$ o 2 ,
 $p = 0$ o 1 ,
 R^8 y R^{12} , en cada caso independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} , un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} o representan un grupo de la fórmula $-[AO]_n-R^a$,
 en donde A = alquileo C_2 a C_4 , R^a representa H, un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo ciclohexilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} y $n = 2 - 250$,
 R^{16} , independientemente uno de otro, representa NH_2 , $-NR^bR^c$, $-OR^dNR^eR^f$,
 en donde R^b y R^c , independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} o un grupo arilo C_1 a C_{20} ,
 o representa un grupo hidroxialquilo o representa un grupo acetoxietilo ($CH_3-CO-O-CH_2-CH_2$) o un grupo hidroxipropilo ($HO-CH(CH_3)-CH_2-$) o un grupo acetoxiisopropilo ($CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-$);
 o R^b y R^c forman juntos un anillo, del que el nitrógeno es una parte, con el fin de constituir un anillo de morfolina o imidazolina;
 R^d es un grupo alquileo C_2-C_4 ,
 R^e y R^f , en cada caso independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} , un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo hidroxialquilo,
 y en donde a, b, c y d representan partes molares de las unidades estructurales parciales respectivas, **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, con
 $a/b/c/d = (0,1 - 0,9) / (0,1 - 0,9) / (0 - 0,8) / (0 - 0,8)$, en particular
 $a/b/c/d = (0,3 - 0,7) / (0,2 - 0,7) / (0 - 0,6) / (0 - 0,4)$, preferiblemente
 $a/b/c/d = (0,4 - 0,7) / (0,3 - 0,6) / (0,001 - 0,005) / 0$ y con la condición de que $a + b + c + d = 1$.
 La secuencia de las unidades estructurales parciales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** puede ser alternante, a modo de bloques o arbitraria. Además, también es posible que adicionalmente a las unidades estructurales parciales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** estén presentes otras unidades estructurales parciales.
 Preferiblemente las unidades estructurales parciales **S1**, **S2**, **S3** y **S4** presentan juntas una proporción en peso de al menos 50% en peso, en particular de al menos 90% en peso, de manera muy particularmente preferida de al menos 95% en peso del peso total del polímero peine.
 Una relación de $a/(b + c + d) =$ se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2, preferiblemente 0,75 - 1,7, especialmente 0,8 - 1,6, en particular 0,85 - 1,5 o 0,9 - 1,2.
 En particular, en el polímero peine $R^1 = COOM$, $R^2 = H$ o CH_3 , $R^3 = R^4 = H$. Con ello, el polímero peine se puede preparar a base de monómeros del ácido acrílico o metacrílico, lo cual es interesante desde un punto de vista económico. Además, con polímeros peine de este tipo resulta en el presente contexto una buena reducción de la viscosidad.
 Asimismo ventajosos son polímeros peine con $R^1 = COOM$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ y $R^4 = COOM$. Polímeros peine de este tipo se pueden preparar a base de monómeros del ácido maleico.
 Ventajosamente, $R^5 = H$ o CH_3 y $R^6 = R^7 = H$. Polímeros peine de este tipo se pueden preparar, p. ej., partiendo de ésteres del ácido (met)acrílico, vinil-, (met)alil- o isoprenol-éteres.
 En el caso de que **S3** esté presente, en particular $R^9 = H$ o CH_3 y $R^{10} = R^{11} = H$.
 En el caso de que **S4** esté presente, en particular $R^{13} = H$ o CH_3 y $R^{14} = R^{15} = H$.
 De manera muy particularmente ventajosa, R^2 y R^5 representan mezclas a base de H y $-CH_3$. Se prefiere en este caso mezclas con 40 - 60% en moles de H y 40 - 60% en moles de CH_3 . En el caso de que estén presentes las unidades estructurales parciales correspondientes, esto es válido, en particular, también para R^9 y R^{13} . En este caso se prefiere, además, que R^3 y R^6 sean iguales a H, así como, en el caso de estén presentes las correspondientes unidades estructurales, R^9 y R^{13} son iguales a H.
 De acuerdo con una forma de realización ventajosa adicional, $R^1 = COOM$, $R^2 = H$, $R^5 = -CH_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.
 En el caso de otra forma de realización ventajosa, $R^1 = COOM$, $R^2 = R^5 = H$ o $-CH_3$ y $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

En particular, R^8 y/o R^{12} representan $-[AO]_n-R^a$, en donde preferiblemente A = alquileo C_2 y/o R^a representa H o un grupo alquilo C_1 . Ventajosamente, $n = 2 - 30$, en particular $n = 5 - 23$, preferiblemente $n = 8 - 22$, en especial, $n = 10 - 15$.

En particular, $m = 0$ y $p = 1$. Asimismo ventajoso es $m = 1$ o 2 y $p = 0$, en donde en particular R^5 representa $-CH_3$.

5 En el caso de polímeros peine particularmente preferidos, se cumple:

- a) R^1 representa COOM;
- b) R^2 y R^5 representan, independientemente uno de otro, H, $-CH_3$ o mezclas de los mismos. De manera muy particularmente ventajosa, R^2 y R^5 representan en este caso mezclas a base de H y $-CH_3$. Se prefieren en este caso mezclas con 40 - 60% en moles de H y 40 - 60% en moles de $-CH_3$. En el caso de unidades estructurales parciales **S3** y/o **S4** presentes, esto es válido en particular también para R^9 y R^{13} ;
- 10 c) R^3 y R^6 representan H. En el caso de unidades estructurales parciales **S3** y/o **S4** presentes, esto es válido en particular también para R^{10} y/o R^{14} ;
- d) R^4 y R^7 representan, independientemente uno de otro, H o $-COOM$, preferiblemente representan H. En el caso de unidades estructurales parciales **S3** y/o **S4** presentes, esto es válido en particular también para R^{11} y R^{15} ;
- 15 e) R^8 representa $-[AO]_n-R^a$, en donde preferiblemente A = alquileo C_2 y/o R^a representa H o un grupo alquilo C_1 . Ventajosamente, $n = 2 - 30$, en particular $n = 5 - 23$, preferiblemente $n = 8 - 22$, en especial, $n = 10 - 15$. En el caso de que esté presente la unidad estructural **S3**, esto particularmente válido también para R^{12} .
- f) $m = 0$ y $p = 1$.

20 La composición de aglutinante mineral es en particular una composición de aglutinante mineral elaborable y/o acuosa.

La composición de aglutinante mineral contiene al menos un aglutinante mineral. 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 o fases hidrato sólidos. Este puede ser por ejemplo, un aglutinante hidráulico (p. ej., cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (p. ej., escoria), un aglutinante puzolánico (p. ej., cenizas volantes) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).

En particular, el aglutinante mineral o la composición de aglutinante contienen un aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Particularmente preferido es un cemento con una porción de clinker de cemento de $\geq 35\%$ en peso. En particular, el cemento es del tipo CEM I, CEM II y/o CEM III, CEM IV o CEM V (conforme a la norma EN 197-1). Una porción del aglutinante hidráulico en el aglutinante mineral total asciende ventajosamente a al menos 5% en peso, en particular a al menos 20% en peso, preferiblemente a al menos 30% en peso, en especial a al menos 65% en peso. De acuerdo con otra forma de realización ventajosa, el aglutinante mineral se compone en $\geq 95\%$ en peso de aglutinante hidráulico, en particular de clinker de cemento.

35 Sin embargo, también puede ser ventajoso que el aglutinante mineral o la composición de aglutinante mineral contengan o se compongan de otros aglutinantes. Estos son, en particular, aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, p. ej., escoria, cenizas volantes y/o polvo de sílice.

Igualmente, la composición de aglutinante puede contener sustancias inertes tales como, p. ej., piedra caliza, harinas de cuarzo y/o pigmentos. En una forma de realización ventajosa, el aglutinante mineral contiene 5 - 95% en peso, en particular 5 - 65% en peso, de manera particularmente preferida 15 - 35% en peso de aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos. Aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos ventajosos son escoria y/o cenizas volantes.

En una forma de realización particularmente preferida, el aglutinante mineral contiene un aglutinante hidráulico, en particular cemento o clinker de cemento y un aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico, preferiblemente escorias y/o cenizas volantes. La porción del aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico asciende en este caso de manera particularmente preferida a 5 - 65% en peso, de manera particularmente preferida a 15 - 35% en peso, mientras que se presentan al menos 35% en peso, en especial al menos 65% en peso del aglutinante hidráulico.

En el caso de la composición de aglutinante mineral se trata preferiblemente de una composición de mortero o de hormigón, en particular de un hormigón autocompactante. La composición de aglutinante mineral es, en particular, una composición de aglutinante mineral elaborable y/o amasada con agua.

Una relación ponderal de agua a aglutinante en la composición de aglutinante mineral se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,25 - 0,7, en particular 0,26 - 0,65, preferiblemente 0,27 - 0,60, en especial 0,28 - 0,55.

El polímero peine se emplea ventajosamente con una proporción de 0,01 - 10% en peso, en particular 0,1 - 7% en peso o 0,2 - 5% en peso, referido al contenido de aglutinante.

En particular, la composición de aglutinante mineral contiene grano harinoso, preferiblemente con una proporción $> 350 \text{ kg/m}^3$, en particular $400 - 600 \text{ kg/m}^3$. Un contenido en cemento oscila, en este caso, en particular entre 320 y 380 kg/m^3 .

5 El grano harinoso contiene en este caso, en particular, cenizas volantes, metacaolín, polvo de sílice y/o harina de roca inerte.

En particular, el grano harinoso es fino como el cemento. En particular, un diámetro máximo del grano harinoso, p. ej., medido mediante granulometría láser, se encuentra por debajo de $0,125 \text{ mm}$.

10 Preferiblemente, el grano harinoso presenta una finura Blaine de al menos $1.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, en particular al menos $1.500 \text{ cm}^2/\text{g}$, preferiblemente al menos $2.500 \text{ cm}^2/\text{g}$, todavía más preferiblemente al menos $3.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ o al menos $5.000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición, en particular a una composición de mortero, a una composición de hormigón o a una composición cementosa que contiene al menos un polímero peine como el descrito precedentemente, así como un aglutinante mineral. El aglutinante mineral es preferiblemente un aglutinante hidráulico, en particular cemento, preferiblemente cemento Portland.

15 La composición es particularmente una composición de hormigón autocompactante.

El polímero peine dispone en este caso ventajosamente de una proporción de $0,01 - 10\%$ en peso, en particular $0,1 - 7\%$ en peso o $0,2 - 5\%$ en peso, referido al contenido de aglutinante.

En particular, la composición contiene grano harinoso, preferiblemente con una proporción $> 350 \text{ kg/m}^3$, en particular $400 - 600 \text{ kg/m}^3$. Un contenido en cemento oscila en este caso, en particular, entre 320 y 380 kg/m^3 .

20 Otro aspecto se refiere a un cuerpo moldeado que se puede obtener mediante el endurecimiento de una composición como la descrita precedentemente, en particular de un hormigón autocompactante, después de la adición de agua.

Los polímeros peine utilizados se pueden preparar de una manera en sí conocida.

25 Un primer procedimiento, denominado en lo que sigue también como "procedimiento análogo a polímero", para la preparación de un polímero peine tal como el descrito precedentemente comprende las etapas:

- a) proporcionar y/o producir un polímero base **BP** que comprende o se compone de una unidad estructural de la fórmula V



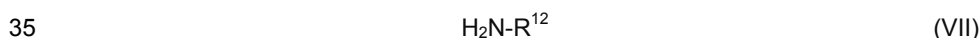
en donde

30 M, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están definidos como antes, en donde R^1 representa, en particular, $-\text{COOM}$, y $m > 2$, en particular $m = 20 - 100$;

- b) esterificación del polímero base **BP** con un compuesto de la fórmula VI



- c) amidación opcional del polímero base **BP** con un compuesto de la fórmula (VII)



- d) amidación y/o esterificación opcional del polímero base **BP** con un compuesto de la fórmula VIII



para dar el polímero peine **KP**,

en donde R^8 , R^{12} y R^{16} están definidos como precedentemente.

- 5 El polímero base **BP** en la etapa a) es particularmente un ácido poliacrílico, un ácido polimetacrílico y/o un copolímero a base de ácido acrílico y ácido metacrílico. Un peso molecular medio numérico (M_n) del polímero base **BP** de la fórmula (V) es, en particular, igual a 500 - 20.000 g/mol, en particular 500 - 10.000 g/mol, más preferiblemente 3.000 - 6.000 g/mol.

Polímeros base **BP** de este tipo se pueden preparar de manera en sí conocida a partir de monómeros del ácido acrílico y/o monómeros del ácido metacrílico. Sin embargo, por ejemplo, también es posible emplear monómeros del ácido maleico y/o monómeros de anhídridos del ácido maleico. Esto puede ser ventajoso, entre otros, por aspectos económicos y técnicos de seguridad.

- 10 El polímero base **BP** se prepara en la etapa a), en particular, mediante polimerización acuosa en los radicales, por ejemplo de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, en presencia de un iniciador de los radicales y/o de un regulador del peso molecular.

El iniciador de los radicales en la etapa a) comprende, en particular, peroxodisulfato de Na, K o amonio. Asimismo adecuado como iniciador de los radicales en la etapa a) es, p. ej., un par redox a base de H_2O_2/Fe^{2+} .

- 15 Preferiblemente, el regulador del peso molecular en la etapa a) es un sulfito de metal alcalino o un hidrogenosulfito. Asimismo ventajoso es un derivado del ácido fosfínico. El regulador del peso molecular en la etapa a) puede ser también un compuesto orgánico que contiene un grupo tiol.

Polímeros base **BP** correspondientes pueden adquirirse en el comercio básicamente también de diferentes proveedores.

- 20 Para la esterificación en la etapa b) pueden añadirse, entre otros, ácidos y/o bases, por ejemplo como catalizadores. Ventajosamente, la esterificación tiene lugar a temperaturas elevadas de 120 - 200°C, en particular de 160 - 180°C. Con ello, se puede mejorar significativamente el rendimiento.

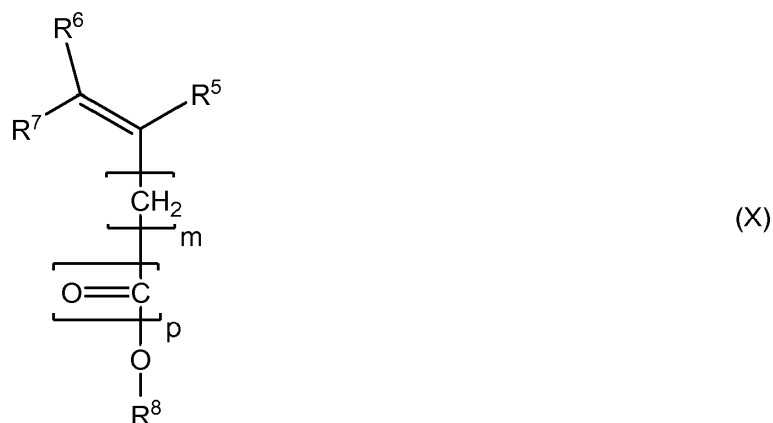
Los compuestos de las fórmulas V, VI y VII empleados en la etapa b) se pueden obtener comercialmente de diferentes proveedores.

- 25 Un segundo procedimiento y mencionado en lo que sigue también "procedimiento de copolimerización" para la preparación de un polímero peine tal como el descrito precedentemente comprende una copolimerización de:

a partes molares de monómeros **M1** de la fórmula IX

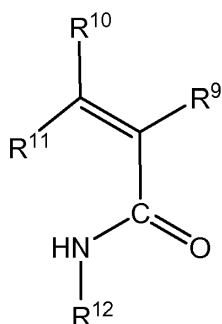


b partes molares de monómeros **M2** de la fórmula X



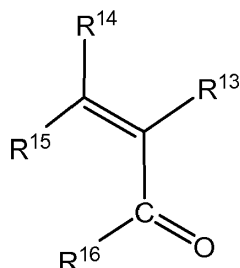
30

opcionalmente, c partes molares de monómeros **M3** de la fórmula XI



(XI)

opcionalmente, d partes molares de monómeros **M4** de la fórmula XII



(XII)

en donde a, b, c y d representan las partes molares de los monómeros **M1**, **M2**, **M3** y **M4** respectivos,

5 en donde a, b, c, d, M, $R^1 - R^{16}$, m y p están definidos como precedentemente.

Los monómeros **M2**, **M3** y **M4** pueden prepararse de manera en sí conocida mediante esterificación o amidación de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o anhídrido del ácido maleico con compuestos de acuerdo con las fórmulas VI, VII u VIII (véase arriba).

10 Para la copolimerización o el segundo procedimiento pueden emplearse los iniciadores de radicales y/o reguladores del peso molecular mencionados ya precedentemente en relación con el primer procedimiento.

Ejemplos de realización

1. Métodos de medición

15 Las determinaciones del peso molecular tuvieron lugar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con eluyentes acuosos. Un patrón de polietilenglicol estrechamente calibrado servía como calibración. Como agente eluyente se utilizó una solución de nitrato de sodio 0,1 M de pH = 12. El flujo isocrático ascendió a 0,8 ml/min. Columna de IGPC: Varian Ultrahydrogel 7,8 x 300 mm. Los picos se cuantificaron mediante un refractómetro diferencial Varian RI-4 y un detector de UV Waters módulo SAT/IN.

2. Materiales utilizados

Se utilizaron los siguientes materiales de partida:

- 20 - se utilizó un ácido policarboxílico consistente en unidades de ácido acrílico y metacrílico (relación molar 1:1). El ácido policarboxílico se preparó conforme a prescripciones de preparación conocidas mediante polimerización en los radicales. La masa molar media del ácido policarboxílico utilizado asciende a 5.000 g/mol.
- 25 - MPEG 500: polietilenglicol-monometiléter con una masa molar media de 500 g/mol. Contenido en óxido de etileno (EO): ~ 11 grupos EO/mol.

3. Ejemplo de preparación para el polímero peine

Polímero peine **KP-1**, consistente en unidades estructurales parciales **S1**, **S2** y **S3** en la relación molar de aprox. 0,5/0,5/0,002, preparado mediante esterificación análoga a polímeros de un ácido policarboxílico de la masa molar de aprox. 5.000 g/mol con MPEG 500. Grado de esterificación: 50%, referido a los grupos ácido.

30 En un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 2 litros de capacidad con agitador mecánico, termómetro, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 340 g de una solución acuosa del ácido policarboxílico (al

50% en peso). Después de calentar hasta 50°C, se añadieron entonces rápidamente 500 g de MPEG 500 y la mezcla se calentó en el espacio de 45 minutos bajo nitrógeno hasta 165°C y se mantuvo durante 30 minutos a 165°C. Después se añaden 4 g de lejía de sosa al 50% y, a continuación, se aumenta la temperatura hasta 180°C bajo la aplicación simultánea de un vacío de 80 mbar. Esta solución de reacción se mantuvo entonces en el espacio de 4 horas a 180°C, cayendo la presión interna a 70 mbar.

Después del enfriamiento hasta 90°C, 400 g de la masa fundida se transformaron en una solución transparente mediante incorporación con agitación en 400 g de agua. Contenido en sólidos: 49,9%.

4. Ensayos de hormigón fresco

4.1 Preparación de una muestra de referencia

10 Para la preparación de una muestra de referencia **R1** se mezclaron en seco en un mezclador durante 60 segundos cemento Portland (CEM I, 42,5; 325 kg/m³), escoria (150 kg/m³), Sikafume (25 kg/m³) y áridos (0 - 16 mm). A continuación, se agregó el agua de amasado (w/z = 0,32) en la que estaba presente de forma disuelta un agente de flujo habitual (2,5% en peso referido al contenido de aglutinante), y la composición de hormigón fresco se continuó mezclando mecánicamente durante 3 minutos.

15 El agente fluente habitual utilizado es un polímero peine de policarboxilato con cadenas laterales de polietilenglicol. El peso molecular medio ponderal de las cadenas laterales ascendió a aprox. 2.000 g/mol, y la relación molar de los grupos ácido a las cadenas laterales se encuentra en aprox. 4,4.

4.2 Preparación de una muestra de hormigón fresco con polímero peine **KP-1**

20 La muestra **P1** se preparó análogamente a la muestra de referencia. Adicionalmente al agente de flujo habitual, se disolvió en agua de amasado, sin embargo, 1% en peso (referido al contenido de aglutinante) del polímero peine **KP-1** y se añadió por mezcla a la composición de hormigón fresco.

4.3 Propiedades del hormigón fresco

25 El comportamiento de flujo de composiciones de hormigón fresco sin (muestra **R1**) y con polímero peine **KP-1** (muestra **P1**) se determinó inmediatamente después del amasado en ensayos de flujo de asentamiento conforma a la norma DIN EN 12350-8:2010-12, así como con un embudo de salida según la norma DIN EN 12350-9:2010-12.

La Tabla 1 proporciona una panorámica sobre los resultados.

Tabla 1: Propiedades del hormigón fresco

Nº	Porción de FM [% en peso]	Porción de KP-1 [% en peso]	t ₅₀₀ [s]	Masa de flujo de asentamiento [mm]	Tiempo de salida [s]
R1	2,5	0	21	720	> 60
P1	2,5	1	14	720	35

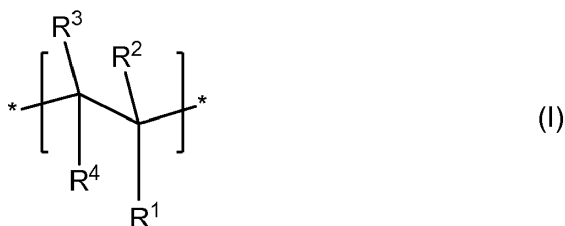
30 A partir de los tiempos t₅₀₀ recogidos en la Tabla 1 y de los tiempos de salida se puede observar particularmente que la agregación adicional del polímero peine KP-1 reduce significativamente la viscosidad de las composiciones de hormigón fresco o bien aumenta el caudal. Esto, además, sin influir sobre la masa de flujo de asentamiento o bien el límite de fluencia.

Por consiguiente, **KP-1** se puede emplear de manera preestablecida para el control de la viscosidad o del caudal.

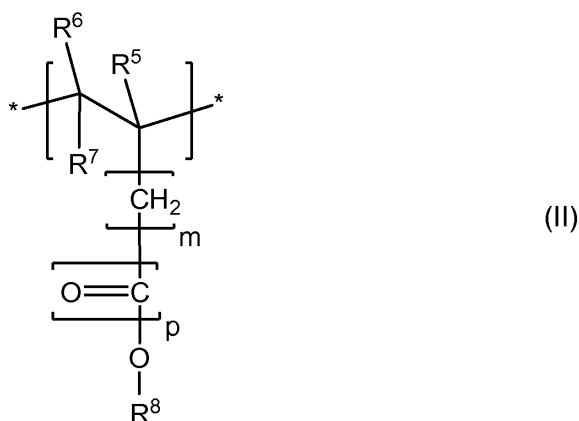
35 Las formas de realización precedentemente descritas se han de entender, sin embargo, únicamente como ejemplos ilustrativos que pueden ser modificados arbitrariamente en el marco de la invención.

REIVINDICACIONES

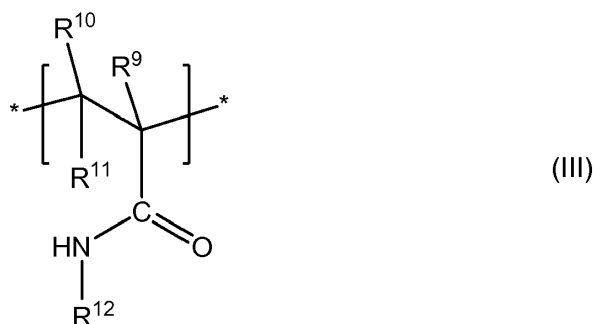
1. Uso de un polímero peine para el aumento del caudal y/o la reducción de la viscosidad de una composición de aglutinante mineral, presentando el polímero peine una cadena principal que comprende grupos ácido y estando unidas a la cadena principal cadenas laterales, y en donde un peso molecular medio numérico (M_n) de todas las cadenas laterales asciende a 120 - 1.000 g/mol, y una relación molar de los grupos ácido a las cadenas laterales se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que las cadenas laterales están unidas a la cadena principal a través de grupos éster, éter, amida y/o imida.
3. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por que el peso molecular medio numérico (M_n) de las cadenas laterales se encuentra en el intervalo de 250 - 800 g/mol, en particular 300 - 750 g/mol, en especial 400 - 600 g/mol.
4. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por que las cadenas laterales se componen en al menos 50% en moles, en particular en al menos 75% en moles, preferiblemente en al menos 95% en moles o 100% en moles de cadenas laterales de poli(óxido de alquileo).
5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado por que una porción de las unidades de óxido de etileno en las cadenas laterales de poli(óxido de alquileo), referida a todas las unidades de óxido de alquileo presentes en las cadenas laterales, asciende a más de 90% en moles, en particular a más de 95% en moles, preferiblemente a más de 98% en moles, en especial a 100% en moles.
6. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que las cadenas laterales no presentan grupos hidrofóbicos, en particular óxidos de alquileo con tres o más átomos de carbono.
7. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por que el polímero peine comprende las siguientes unidades estructurales parciales o se compone de ellas:
- a) a partes molares de una unidad estructural parcial **S1** de la fórmula (I)



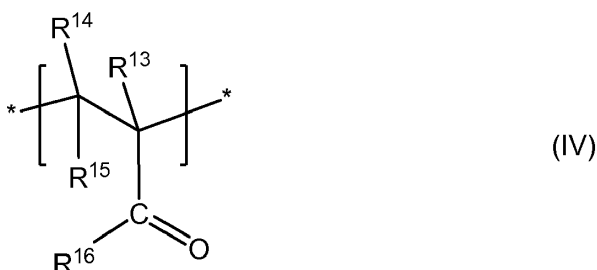
- b) b partes molares de una unidad estructural parcial **S2** de la fórmula (II)



- c) opcionalmente, c partes molares de una unidad estructural parcial **S3** de la fórmula (III)



d) opcionalmente, d partes molares de una unidad estructural parcial **S4** de la fórmula (IV)



en donde

- 5 R^1 , en cada caso independientemente uno de otro, representa $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{-OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ y/o $-\text{PO(OM)}_2$,
 R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{14} , en cada caso independientemente uno de otro, representan H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
 R^4 , R^7 , R^{11} y R^{15} , en cada caso independientemente uno de otro, representan H, $-\text{COOM}$ o un
10 grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,
M, independientemente uno de otro, H^+ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion amonio, un grupo amonio orgánico,
m = 0, 1 o 2,
p = 0 o 1,
15 R^8 y R^{12} , en cada caso independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} , un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} o representan un grupo de la fórmula $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$,
en donde A = alquilenos C_2 a C_4 , R^a representa H, un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo ciclohexilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} y $n = 2 - 250$,
20 R^{16} , independientemente uno de otro, representa NH_2 , $-\text{NR}^b\text{R}^c$, $-\text{OR}^d\text{NR}^e\text{R}^f$,
en donde R^b y R^c , independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} o un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} o un grupo arilo C_1 a C_{20} ,
o representa un grupo hidroxialquilo o representa un grupo acetoxietilo ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2$) o un grupo hidroxipropilo ($\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$) o un grupo acetoxiisopropilo ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$);
25 o R^b y R^c forman juntos un anillo, del que el nitrógeno es una parte, con el fin de constituir un anillo de morfolina o imidazolina;
 R^d es un grupo alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$,
30 R^e y R^f , en cada caso independientemente uno de otro, representan un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un grupo cicloalquilo C_1 a C_{20} , un grupo alquilarilo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo hidroxialquilo,
y en donde a, b, c y d representan partes molares de las unidades estructurales parciales respectivas **S1**, **S2**, **S3** y **S4**, con
35 $a/b/c/d = (0,1 - 0,9) / (0,1 - 0,9) / (0 - 0,8) / (0 - 0,8)$, en particular
 $a/b/c/d = (0,3 - 0,9) / (0,1 - 0,7) / (0 - 0,6) / (0 - 0,4)$, preferiblemente
 $a/b/c/d = (0,4 - 0,7) / (0,3 - 0,6) / (0,001 - 0,005) / 0$
y con la condición de que $a + b + c + d = 1$.

8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que $\text{R}^1 = \text{COOM}$; R^2 y R^5 representan, independientemente uno de otro, H, $-\text{CH}_3$ o mezclas de los mismos; R^3 y R^6 representan, independientemente uno de otro, H o $-\text{CH}_3$,

preferiblemente representan H; R^4 y R^7 representan, independientemente uno de otro, H o -COOM, preferiblemente representan H.

5 9. Uso según al menos una de las reivindicaciones 7 - 8, caracterizado por que R^8 representa $-[AO]_n-R^a$, A = alquileo C_2 y R^a representa H o un grupo alquilo C_1 , y en donde $n = 2 - 30$, en particular $n = 5 - 23$, preferiblemente $n = 8 - 22$, en especial, $n = 10 - 15$.

10. Uso según al menos una de las reivindicaciones 7 - 9, caracterizado por que $m = 0$ y $p = 1$, así como R^2 y R^5 representan en cada caso mezclas a base de 40 - 60% en moles de H y 40 - 60% en moles de $-CH_3$.

10 11. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado por que el polímero peine se emplea con una proporción de 0,01 - 10% en peso, en particular 0,1 - 7% en peso o 0,2 - 5% en peso, referido al contenido de aglutinante.

12. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado por que en el caso de la composición de aglutinante mineral se trata de una composición de mortero o de hormigón, particularmente de una composición de hormigón autocompactante.

15 13. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 - 12, caracterizado por que la composición de aglutinante mineral contiene grano harinoso, preferiblemente con una proporción $> 350 \text{ kg/m}^3$, en particular $400 - 600 \text{ kg/m}^3$.

14. Hormigón autocompactante, que contiene al menos un polímero peine como se describe en una de las reivindicaciones precedentes.

15. Cuerpo moldeado, obtenible mediante endurecimiento de un hormigón autocompactante según la reivindicación 14 tras la adición de agua.

20