



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 785**

51 Int. Cl.:

C04B 24/00 (2006.01)

C04B 24/06 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02767476 .1**

96 Fecha de presentación : **09.09.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1537058**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Composiciones fluidizantes.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es: **Albrecht, Gerhard;
Oppliger, Max;
Yang, Qiwei y
Zink, Hubertus, Matthias**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones fluidizantes.

Esta invención se refiere a la pulverización de composiciones cementosas y a agregados para usar en tal pulverización.

La pulverización de composiciones cementosas tales como hormigón se usa regularmente en un número de aplicaciones, lo más principalmente en tunelación. Un requisito es que tales composiciones sean capaces de transportarse fácilmente (habitualmente mediante bombeo) a una tobera de pulverización. Esto puede conseguirse mediante la adición a la composición cementosa que ha de bombearse y pulverizarse, en la fase de mezclado, de un agregado que confiere una fluidez mejorada de la mezcla. Existe una variedad considerable de tales agregados conocidos y usados por la técnica.

EP-A-0 508 158 describe un agregado fluidizante para el uso con composiciones cementosas pulverizables. El agregado contiene ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y un superplastificante que es un polímero que contiene ácido sulfónico.

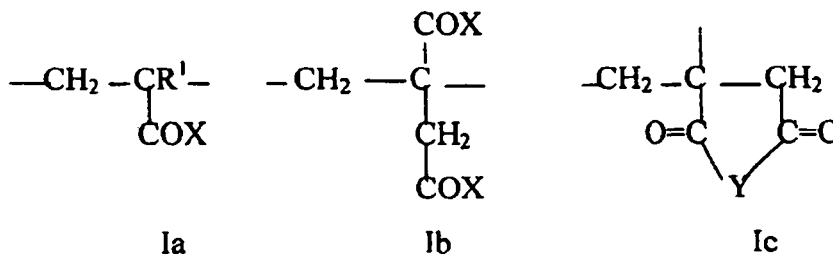
Se ha encontrado ahora que puede prepararse un agregado especialmente eficaz mediante la combinación de componentes seleccionados particulares. Por lo tanto, la invención proporciona un agregado fluidizante para usar con composiciones cementosas pulverizables, consistiendo el agregado en

(1) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico;

(2) opcionalmente, ácido cítrico; y

(3) al menos un polímero derivado de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados, y caracterizada porque el polímero consiste en

a) 51-95% en moles de restos de fórmula 1a y/o 1b y/o 1c



en los que

R^1 = hidrógeno o un residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} ;

X = O_aM , $-O-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$, $-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$,

M = hidrógeno, un catión metálico mono- o di-valente, un ión amonio o un residuo de amina orgánica;

a = 0,5 ó 1;

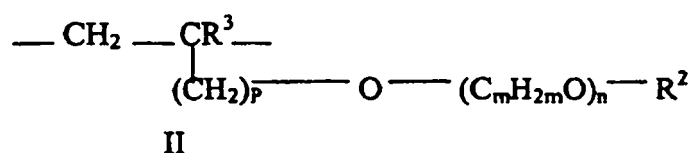
R^2 = hidrógeno, un hidrocarburo alifático C_{1-20} , un hidrocarburo cicloalifático C_{5-8} o un residuo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido;

Y = O , NR^2 ;

m = 2-4; y

n = 0-200

b) 1-48,9% en moles de restos de la fórmula general II

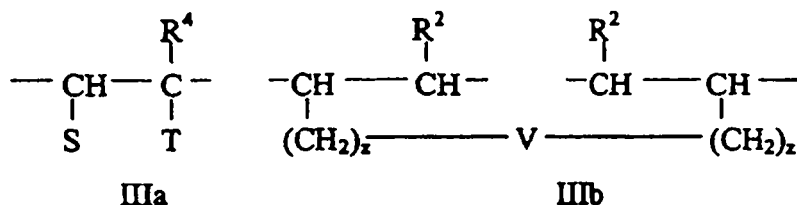


en los que

R^3 = hidrógeno o un hidrocarburo alifático C_{1-5} ;

p = 0-3; y

c) 0,1-5% en moles de restos de Fórmulas IIIa o IIIb



en los que

S = H, $-COO_aM$, $-COOR^5$

$T = U^1 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - O - (CH_2 - CH_2 O)_y R^6$

$-W-R^7$

$-CO-[NH-(CH_2)_3]_s-W-R^7$

$-CO-O-(CH_2)_z-W-R^7$

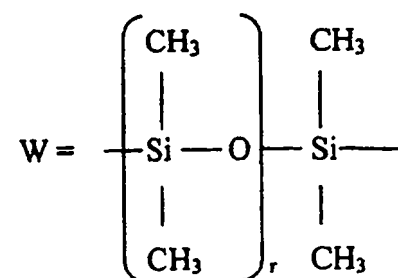
$-(CH_2)_z-V-(CH_2)_z-CH=CH-R^2$

$-COOR^5$ cuando S es $-COOR^5$ o COO_aM

$U^1 = -CO-NH-, -O-, -CH_2O-$

$U^2 = -NH-CO-, -O-, -OCH_2-$

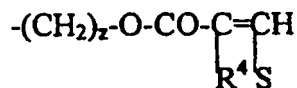
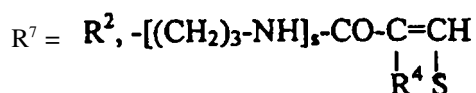
$V = -O-CO-C_6H_4-CO-O-$ o $-W-$



R^4 = H, CH_3

R^5 = H, un residuo hidrocarbonado alifático C_{3-20} , un residuo hidrocarbonado cicloalifático C_5-C_8 o un residuo arilo C_{6-14} ;

$R^6 = R^2, -CH_2-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{CH}}-U^2-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{C}}=\underset{\text{S}}{\underset{|}{CH}}$



en donde

$$r = 2-100$$

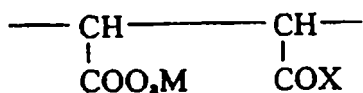
$$s = 1, 2$$

$$x = 1-150$$

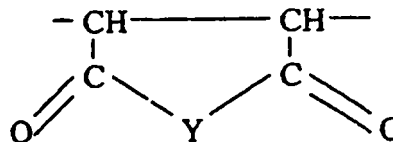
$$y = 0-15$$

$$z = 0-4$$

d) 0-47,9% en moles de restos de la fórmula general IVa y/o IVb:



IVa



IVb

en donde a, M, X e Y tienen los significados definidos anteriormente en la presente memoria.

En una realización preferida de la invención, el polímero se caracteriza como sigue - cualquier resto o grupo presente en la descripción del polímero anteriormente en la presente memoria y no mencionado específicamente en la siguiente realización está ausente de la realización, y cualquier valor numérico no mencionado específicamente permanece inalterado con respecto al de la descripción del polímero anterior de la presente memoria;

a) el resto está de acuerdo con la fórmula Ia;

R^1, R^2 son independientemente H o CH_3 ;

$X = O_aM, -O-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$;

$M = H$ o un catión metálico mono- o di-valente;

$a = 1$;

$Y = O, NR^2$;

$m = 2-3$; y

$n = 20-150$;

b) R^2, R^3 son independientemente H o CH_3 ; y

$p = 0-1$;

c) el resto está de acuerdo con la fórmula IIIa;

$$S = H, -COO_aM, -COOR^5$$

$$T = U^1 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{(CH-CH_2-O)_x}} - (CH_2-CH_2O)_y R^6$$

$$-CO-[NH-(CH_2)_3]_s-W-R^7$$

$$-CO-O-(CH_2)_z-W-R^7$$

R^4, R^5 son independientemente H, CH_3 ;

$$R^6 = R^2, -CH_2-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{CH}}-U^2-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{C}}=\underset{\text{S}}{\underset{|}{CH}}$$

$$R^7 = R^2, -[(CH_2)_3-NH]_s-CO-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{C}}=\underset{\text{S}}{\underset{|}{CH}}$$

$$-(CH_2)_z-O-CO-\underset{\text{R}^4}{\underset{|}{C}}=\underset{\text{S}}{\underset{|}{CH}}$$

en donde

$$U^1 = -CO-NH-, -O-, -CH_2O- \\ U^2 = -NH-CO-, -O-, -OCH_2-$$

$$x = 20-50,$$

$$y = 1-10; y$$

$$z = 0-2.$$

En una realización preferida adicional, el polímero se caracteriza como sigue - cualquier resto o grupo presente en la descripción de la realización preferida anteriormente en la presente memoria y no mencionado específicamente en la siguiente realización preferida adicional está ausente de la realización preferida adicional, y cualquier valor numérico no mencionado específicamente permanece inalterado con respecto al de la descripción de la realización preferida anteriormente en la presente memoria;

a) el resto está de acuerdo con la fórmula Ia;

$$R^1 = H;$$

$$R^2 = CH_3;$$

$$X = O_aM;$$

$$M = \text{un catión metálico mono- o di-valente};$$

$$Y = O, NR^2;$$

$$m = 2; y$$

$$n = 25-50;$$

b) $R^2, R^3 = H$; y

$p = 0$;

c) el resto está de acuerdo con la fórmula IIIa;

$S = H, -COO_aM$;

$T = U^1 - \underset{\underset{CH^3}{|}}{(CH-CH_2-O)}_x - (CH_2-CH_2O)_y R^6$

$-CO-O-(CH_2)_2-W-R^7$

$R^4, R^5 = H$;

$R^6 = R^2, -CH_2-\underset{\underset{R^4}{|}}{CH}-U^2-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

$R^7 = R^2, -[(CH_2)_3-NH]_z-CO-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

$-(CH_2)_z-O-CO-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

en donde

$U^1 = -CO-NH-$;

$U^2 = -NH-CO-, -O-, -OCH_2-$

$x = 20-50$;

$y = 5-10$; y

$z = 1-2$.

Los polímeros para usar en esta invención tienen preferiblemente un peso molecular medio ponderado de 5000-50000, preferiblemente de 10000-40000.

Ejemplos típicos de polímeros preferidos pueden prepararse mediante la reacción de éter monovinílico de metoxipolietilenglicol, anhídrido maleico, copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno terminado en amina, y ácido acrílico. Ejemplos de estos materiales y su preparación pueden encontrarse en la Solicitud Internacional WO 00/77058.

La invención también proporciona un método para impartir flujo a una composición cementosa, que comprende la adición a la misma de un agregado como el descrito anteriormente en la presente memoria.

La invención también proporciona un método para pulverizar una composición cementosa preparando una mezcla cementosa y transportando la mezcla a una tobera de pulverización, añadiéndose a la mezcla durante la preparación un agregado como el descrito anteriormente en la presente memoria.

ES 2 307 785 T3

Las proporciones de los sólidos de los tres componentes en el agregado son como siguen:

		límites	más preferidos	menos preferidos
5	Componente 1	1-40	2-20	4-12
	Componente 2	0-40	2-20	4-12
10	Componente 3	5-60	10-40	20-30

El agregado siempre contendrá una proporción de agua, y el agregado nunca tendrá 100% de sólidos, como parecería que las columnas "límites" y "más preferidos" sugieren que es posible. Sin embargo, el experto será capaz de determinar composiciones apropiadas en cada caso, mediante experimentación simple.

El agregado se añade a una mezcla cementosa en un grado de 0,2-2,0%, preferiblemente de 0,5-0,8% en peso de sólidos basado en el cemento.

El agregado de acuerdo con esta invención puede usarse junto con todos los agregados convencionales usados en la pulverización de composiciones cementosas, por ejemplo, los diversos aceleradores añadidos comúnmente en la tobera de pulverización. La mezcla de acuerdo con la invención funciona bien tanto con los tipos alcalinos clásicos (tales como aluminatos, álcalis cáusticos y "vidrio soluble") como en los tipos más novedosos generalmente basados en compuestos de aluminio y libres de álcali.

El agregado de acuerdo con la invención se comporta al menos tan bien como agregados mejoradores de la fluidez conocidos. Tiene la ventaja práctica principal adicional de tener una duración de almacenaje muy prolongada. Esto significa que puede prepararse muy por adelantado y usarse y almacenarse durante varios meses sin segregación de ingredientes. Por otra parte, mantiene esta estabilidad en las condiciones adversas a menudo encontradas en los túneles, tales como altas temperaturas, durante la exposición a las cuales muchos agregados convencionales ya no son estables.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación y prueba de un agregado de acuerdo con la invención

Se prepara un agregado mezclando los siguientes componentes

40	polímero (solución acuosa al 44%) ¹	50 partes en peso molecular 36 partes
	agua	36 partes
45	ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico	7,8 partes
	(solución acuosa al 50%)	
50	monohidrato de ácido cítrico	7,1 partes

1. El material usado es "MVA 2453 L/44%" de Degussa.

Esto se añade a una mezcla de hormigón de la siguiente composición en un grado de 0,7% de sólidos basado en el cemento:

60	Cemento Portland	EMI 42.5	450 kg/m ³
	Agregado	0-4 mm	1165 kg/m ³
		4-8 mm	500 kg/m ³

que tiene una relación de agua/cemento de 0,435.

ES 2 307 785 T3

Como comparación, se añade a muestras de la misma mezcla de hormigón la misma proporción de un agente fluidizante de alto rendimiento disponible comercialmente GLENIUM® T 803 de MBT (Schweiz) AG. Estas mezclas se prueban por medio de (a) una tabla de flujo y (b) pulverización.

Las pruebas en mesa de flujo son como sigue:

		Composición de la invención	GLENIUM T 803
Relación agua/cemento		0,435	0,441
Extensión en la mesa de flujo	[cm]		
1 h		52	54
2 h		50	52
3 h		47	49
4 h		45	47
Contenido de aire	[%]	3,0	2,6

Para la prueba de pulverización, se añade en la tobera en ambos casos 7% en peso basado en el cemento de un acelerador de hormigón proyectado disponible comercialmente, MEYCO® SA160 de MBT (Schweiz) AG. La resistencia a la compresión se mide en una variedad de modos y a lo largo de diferentes tiempos y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

			Composición de la invención	GLENIUM T 803
Resistencia a la compresión		[MPa]		
3 min.	(aguja penetrante) ²		0,12	0,06
6 min.	(")		0,18	0,09
15 min.	(")		0,19	0,20
30 min.	(")		0,36	0,27
1 h	(")		0,56	0,46
2 h	(")		0,90	0,68
4 h	(")		2,70*	0,90
1 d	(pistola de clavos) ³		17,5	17,1
28 d	(núcleo) ⁴		41,7	45,8

2. Un método para probar la resistencia a la compresión, en el que una aguja metálica se empuja dentro de hormigón y se mide la resistencia a su entrada. Adecuado para materiales relativamente blandos.

3. Un método para probar la resistencia a la compresión, en el que un clavo metálico se dispara en un hormigón y se mide su penetración. Adecuado para hormigones en una fase tardía después del fraguado.

4. Un método para probar la resistencia a la compresión, en el que un núcleo cilíndrico se taladra de un hormigón endurecido y se prueba en un aparato de prueba.

* Este resultado tenía que obtenerse por medio de una pistola de clavos, debido a que el hormigón ya es demasiado duro para usar el método de la aguja penetrante. Por otra parte, el ejemplo comparativo es demasiado blando para permitir el uso de la pistola de clavos. Esto es una indicación del desarrollo superior de dureza temprana de un hormigón que utiliza el agregado de la presente invención. El desarrollo de la dureza temprana es muy importante en aplicaciones de hormigón de pulverización.

El agregado de acuerdo con la invención tiene características de rendimiento comparables a las del material comercial de alto rendimiento.

Ejemplo 2

Prueba de estabilidad del agregado del Ejemplo 1

Muestras de los agregados se prueban en un mortero mediante la tabla de flujo y con respecto al tiempo de fraguado. El mortero es un agregado 1:3 de cemento Portland CEM I 42.5 y arena estándar CEM (de acuerdo con DIN EN 196-1) y las muestras del agregado se añaden en un grado de 1% de sólidos en peso basado en el cemento. Las muestras también se almacenan a 20°C, 30°C y 40°C durante seis meses. Al final de los seis meses, los agregados permanecían visualmente inalterados. Los resultados reales de la prueba se muestran en la siguiente tabla:

Muestra N°		1	2	3	4
Tiempo de almacenamiento	[días]	1	180	180	180
Temperatura de almacenamiento	[°C]	20	20	30	40
A/C		0,42	0,42	0,42	0,42
Tabla de flujo	[cm]	16,5	18,0	17,0	18,0
Fraguado inicial	[min.]	500	450	400	330
Fraguado final	[min.]	920	850	740	740

Puede observarse que las propiedades solo se cambian ligeramente.

REIVINDICACIONES

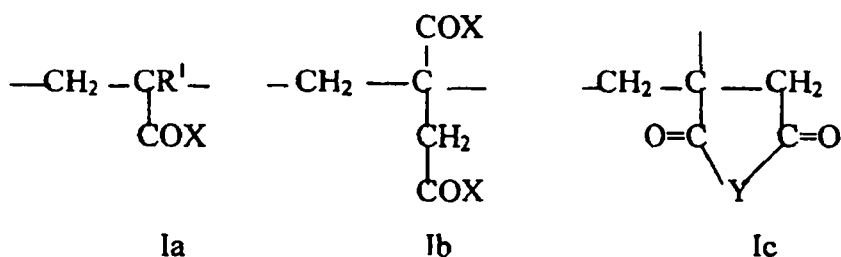
1. Un agregado fluidizante para usar con composiciones cementosas pulverizables, consistiendo el agregado en

(1) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico;

(2) opcionalmente, ácido cítrico; y

(3) al menos un polímero derivado de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados, y **caracterizada** porque el polímero consiste en

a) 51-95% en moles de restos de fórmula 1a y/o 1b y/o 1c



en los que

R^1 = hidrógeno o un residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} ;

X = O_aM , $-O-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$, $-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$,

M = hidrógeno, un catión metálico mono- o di-valente, un ión amonio o un residuo de amina orgánica;

a = 0,5 ó 1;

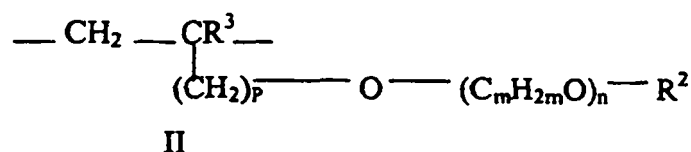
R^2 = hidrógeno, un hidrocarburo alifático C_{1-20} , un hidrocarburo cicloalifático C_{5-8} o un residuo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido;

Y = O , NR^2 ;

m = 2-4; y

n = 0-200

b) 1-48,9% en moles de restos de la fórmula general II



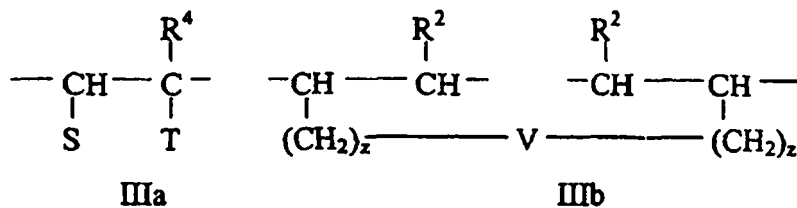
en los que

R^3 = hidrógeno o un hidrocarburo alifático C_{1-5} ;

p = 0-3; y

R^2 tiene el significado dado previamente;

c) 0,1-5% en moles de restos de Fórmulas IIIa o IIIb



en los que

S = H, -COO_aM, -COOR⁵

T = $\text{U}^1 \cdot \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{---} (\text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O})_x \text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{O})_y \text{R}^6$

-W-R⁷

-CO-[NH-(CH₂)₃]_s-W-R⁷

-CO-O-(CH₂)_z-W-R⁷

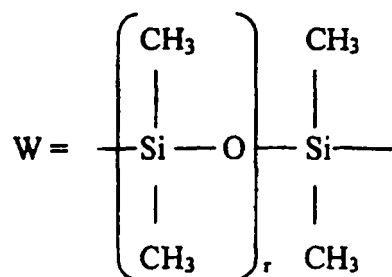
-(CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R²

-COOR⁵ cuando S es -COOR⁵ o COO_aM

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

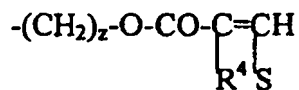
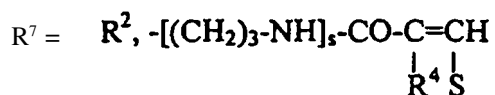
V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- o -W-



R⁴ = H, CH₃

R⁵ = H, un residuo hidrocarbonado alifático C₃₋₂₀, un residuo hidrocarbonado cicloalifático C₅₋₈ o un residuo arilo C₆₋₁₄;

R⁶ = $\text{R}^2, \text{---CH}_2 \text{---} \underset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{---} \text{U}^2 \text{---} \underset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{C}}} \text{=CH} \underset{\text{S}}{\underset{|}{\text{---}}}$



en donde

$$r = 2-100$$

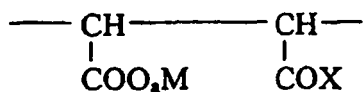
$$s = 1, 2$$

$$z = 0-4$$

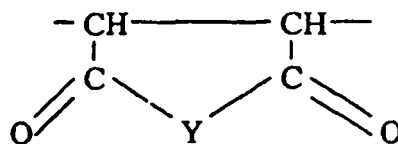
$$x = 1-150$$

$$y = 0-15$$

d) 0-47,9% en moles de restos de la fórmula general IVa y/o IVb:



IVa



IVb

en donde a, M, X e Y tienen los significados definidos anteriormente aquí.

2. Un agregado fluidizante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

a) el resto está de acuerdo con la fórmula Ia;

R^1, R^2 son independientemente H o CH_3 ;

$X = \text{O}_a\text{M}, -\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-R^2$;

$M = \text{H}$ o un catión metálico mono- o di-valente;

$a = 1$;

$Y = \text{O}, \text{NR}^2$;

$m = 2-3$; y

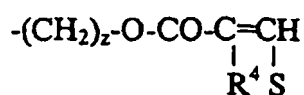
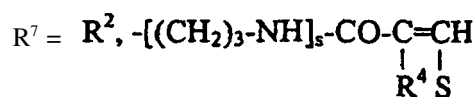
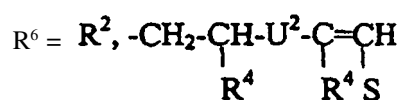
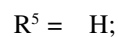
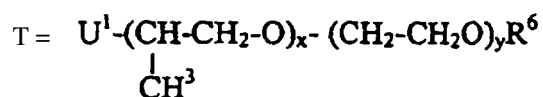
$n = 20-150$;

b) R^2, R^3 son independientemente H o CH_3 ; y

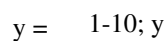
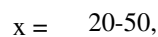
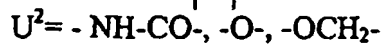
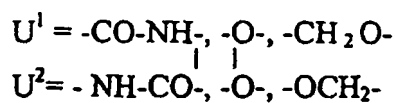
$p = 0-1$;

c) el resto está de acuerdo con la fórmula IIIa;

$S = \text{H}, -\text{COO}_a\text{M}, -\text{COOR}^5$

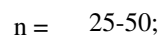
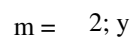
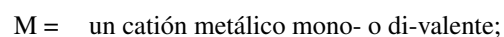
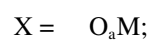
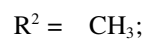
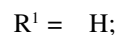


en donde

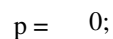


3. Un agregado fluidizante de acuerdo con la reivindicación 2, en el que

a) el resto está de acuerdo con la fórmula Ia;

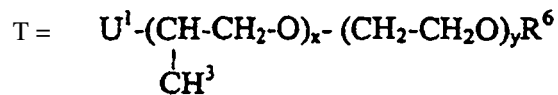


b) $R^2, R^3 = \text{H}; y$



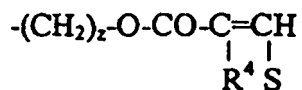
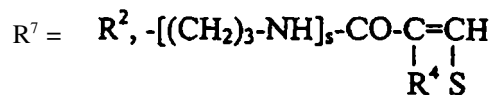
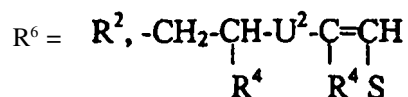
c) el resto está de acuerdo con la fórmula IIIa;

S = H, -COO_aM;



-CO-O-(CH₂)₂-W-R⁷

R⁴, R⁵ = H;



en donde

U¹ = -CO-NH-;

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

x = 20-50;

y = 5-10; y

z = 1-2.

4. Un método para impartir flujo a una composición cementosa, que comprende la adición a la misma de un agregado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

5. Un método para pulverizar una composición cementosa preparando una mezcla cementosa y transportando la mezcla a una tobera de pulverización, añadiéndose a la mezcla durante la preparación un agregado de acuerdo con la reivindicación 1.