



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 397**

51 Int. Cl.:
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03029587 .7**
86 Fecha de presentación : **22.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1547986**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Superplastificante que desarrolla una alta resistencia inicial.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Mapei S.p.A.**
Via Cafiero 22
I-20158 Milano, IT

72 Inventor/es: **Clemente, Paolo;**
Ferrari, Giorgio;
Gamba, Mariele;
Pistolesi, Carlo;
Squinzi, Marco;
Surico, Francesco y
Badesso, Lino

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 305 397 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

Superplastificante que desarrolla una alta resistencia inicial.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo superplastificante para hormigón u otros materiales de cemento, capaz de aumentar considerablemente la capacidad de ser trabajadas las mezclas en los períodos fresco y plástico y, al mismo tiempo, desarrollar una inicial alta resistencia mecánica sin causar retraso alguno de la hidratación durante la etapa de endurecimiento. Debido a estas características, con el nuevo plastificante de la invención es posible colar mezclas de hormigón caracterizadas por una elevada fluidez y muy poca agua de mezcla, que endurecen muy rápidamente incluso en condiciones climáticas desfavorables, tales como las de las bajas temperaturas típicas del tiempo invernal. Más particularmente, la presente invención se refiere a un plastificante con las propiedades mencionadas en lo que antecede, que se caracteriza además por un efecto intrínseco de una incorporación de aire baja.

15 **Descripción del estado de la técnica**

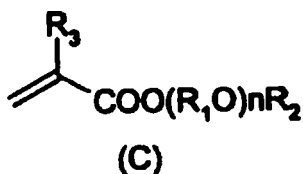
Los superplastificantes se usan extensamente en el campo de la construcción. Su adición al hormigón fresco cambia espectacularmente las propiedades reológicas, produciendo una abrupta disminución de la viscosidad de las mezclas de cemento y posibilitando una colada más fácil del hormigón incluso en el caso de sistemas de armado densos y complejos. De hecho, se puede bombear fácilmente el hormigón que se hace circular y que llena completamente todas las partes de los moldes por efecto de su propia masa, reduciéndose así o ahorrando completamente el trabajo caro y complicado de la vibración mecánica.

Además, usando superplastificantes es posible reducir considerablemente el agua de mezcla por un factor de más de 20%, siguiendo estando caracterizadas las mezclas por una fluidez excelente. De esta manera es posible colar fácilmente mezclas de hormigón densas, que se deslizan, con una cantidad reducida de agua de mezcla (baja relación de agua a cemento) que, una vez que se han endurecido, se caracterizan por una resistencia mecánica muy alta.

Los superplastificantes tradicionales están basados en productos de condensación de sales del ácido naftalenosulfónico con formaldehído (NSFC) y productos de condensación de sulfonato de melamina con formaldehído (MSFC). Estos superplastificantes, junto con el lignosulfonato modificado (LGS), se han desarrollado en la segunda mitad del siglo 20 y representan la primera y la segunda generación de superplastificantes. Estos superplastificantes tienen una capacidad de fluidificar reducida y, por tanto, es necesario añadirlos a las mezclas de hormigón a dosis relativamente altas con el fin de producir una adecuada reducción del agua de mezcla. Estos aspectos hacen que el uso de superplastificantes sea menos atractivo y han representado uno de los muchos factores que han desanimado en el pasado el uso de superplastificantes.

Desde las últimas dos décadas del siglo XX se ha desarrollado una nueva clase de superplastificantes basados en copolímeros hidrófilos entre sales de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos. El primer ejemplo de estos superplastificantes, denominados "policarboxilatos", se describe en la patente japonesa JP 58-74552 en la que se ha reivindicado un superplastificante derivado por copolimerización de (a) ácido (met)acrílico con (b) éster de metoxipoli(etilenglicol) de ácido mono(met)acrílico. El monómero (b) se puede preparar fácilmente de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica, tal como los descritos en las patentes U.S. n.º. 2.815.369, n.º. 3.041.371 y n.º. 3.989.740, por esterificación de ácido (met)acrílico con monometoxi-polioxi(etilenglicol) en presencia de disolventes adecuados, catalizadores de esterificación o transesterificación e inhibidores de polimerización.

El documento EP 0 884 describe una mezcla de cemento con una mejorada capacidad de dispersión del cemento y una retención alta del desplome, que comprende un ácido policarboxílico obtenido por copolimerización, en una relación específica y en condiciones específicas, de un (met)acrilato de polialquileno de fórmula (C)



60 en la que

R₁O es un grupo oxialquileno,

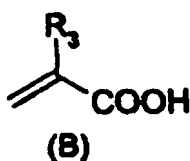
R₂ es un grupo alquilo con de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo,

65 n varía de 1 a 300 y

R₃ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

con ácido (met)acrílico (B)

5



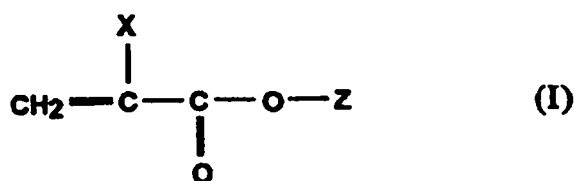
10

en la que R_3 es lo definido antes.

15 La nueva clase de superplastificantes policarboxilato se caracteriza por una eficiencia mucho más alta en la reducción de la viscosidad y el agua de mezcla de mezclas de hormigón en comparación con los superplastificantes anteriores basados en naftalenosulfonato, melaminasulfonato y lignosulfonato. Las cadenas largas de polioxitileno de la macromolécula son responsables de los mejores comportamientos de los superplastificantes policarboxilato porque estabilizan y dispersan mejor las partículas de cemento en la mezcla fresca a través de un mecanismo denominado "efecto estérico", mucho más eficaz en comparación con el menos eficiente "efecto electrostático" de los superplastificantes anteriores, como lo indican H. Huchikawa y otros (*Effect of Electrostatic and Steric repulsive Force of Organic Admixture on the Dispersión of Cement Particles in Fresh Cement Paste*, Proceedings of the 10th. International Congress on the Chemistry of Cement, vol. 3, 3iii001, 1997). La mayor eficiencia de dispersión de los superplastificantes de policarboxilato permite reducir sustancialmente la dosificación en comparación con los superplastificantes de la 1^a y 2^a generación para obtener la misma fluidez de la mezcla fresca (más de 60% de reducción), con la correspondiente reducción del coste global del hormigón. Por estas razones, el uso de superplastificantes de policarboxilato ganó en la última década una amplia difusión y esta nueva clase de polímeros está definida como superplastificantes de la tercera generación.

30 Sin embargo, el uso del superplastificante de 3^a generación descrito en la patente japonesa JP 58-74552 no está exento de inconvenientes en sí. De hecho, debido a su actividad de superficie, tienen una gran tendencia a incorporar burbujas de aire en el hormigón durante la mezcla. Como consecuencia, una incorporación incontrolada de burbujas de aire puede producir efectos adversos sobre el desarrollo de la resistencia mecánica y sobre el aspecto del hormigón. Con el fin de evitar estos inconvenientes, frecuentemente se mezclan desespumantes con los superplastificantes de la 3^a generación pero, por ser estas sustancias insolubles en agua, tienden a separarse de la solución del polímero y, por tanto, se reduce su eficacia con el tiempo de almacenamiento. En las patentes U.S. n.º. 5.362.324 y n.º. 6.139.623, ambas referentes a polímeros en los que el agente desespumante está unido a la cadena de polímero, se describen superplastificantes de la 3^a generación que intrínsecamente espuman poco. De esta manera, el agente desespumante se estabiliza en la solución de polímero y se mantiene durante más tiempo la capacidad desespumante. La eficacia desespumante de estos polímeros eventualmente puede mejorarse más mediante adición de agentes desespumantes externos caracterizados por una alta estabilidad en la solución de polímero. La patente U.S. n.º. 5.362.324 describe un superplastiifcante que incorpora poco aire, obtenido por terpolimerización de monómeros que tienen las siguientes fórmulas:

45

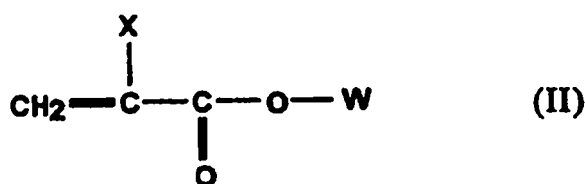


50

55

en la que $\text{Z} = \text{H}, \text{Na}, \text{Li}, \frac{1}{2} \text{Ca}$ y X es H o CH_3 ,

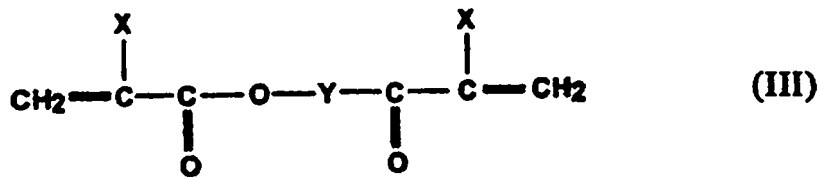
60



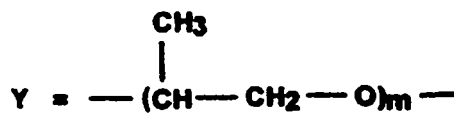
65

ES 2 305 397 T3

en la que $W = -(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$, n es un número entero de 8 a 50 y X es H o CH_3 ; estos monómeros comprenden (met)acrilato de polietilén-glicol monometil éter con un peso molecular de 200 a 2000; y



en la que

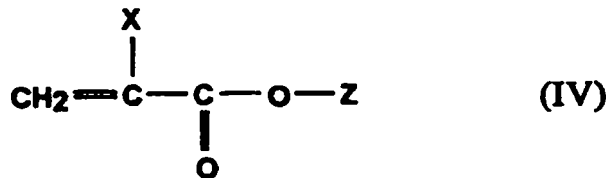


y m es un número entero de 2 a 50. Preferiblemente, estos monómeros están representados por di-(met)acrilato de polipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente entre 280 y 3100, esto es, con aproximadamente m entre 2 y 50.

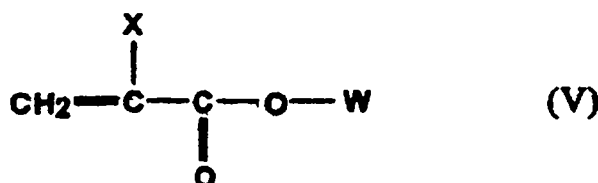
Un segundo inconveniente de los superplastificantes de policarboxilato de la 3ª generación es su efecto depresivo de la velocidad de la hidratación del cemento, más evidente cuando se usan a dosificaciones altas y en condiciones climáticas desfavorables, como las caracterizadas por las bajas temperaturas típicas invernales. Este aspecto representa una limitación para su uso a causa del lento desarrollo de la resistencia mecánica en las primeras horas de hidratación. Para superar este inconveniente se han formulado productos comerciales con aditivos aceleradores tales como nitrato cálcico y alcanolaminas, pero esta solución tiene restricciones prácticas debidas a la mala estabilidad de las mezclas resultantes, y también desventajas comerciales debidas a las dosificaciones y costes más altos. Esta desventajas son evidentes incluso usando los productos antes mencionados descritos en la Patente U.S. nº. 5.362.324.

Sumario de la presente invención

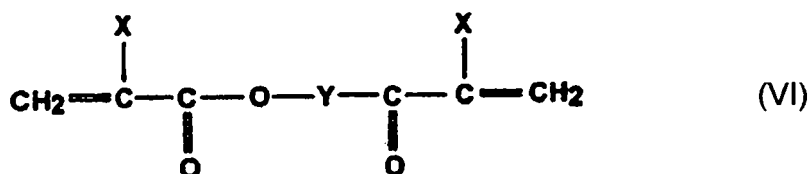
La presente invención se refiere a un nuevo polímero soluble o dispersable en agua que no retarda la velocidad de hidratación del cemento y, por tanto, no afecta perjudicialmente al desarrollo de la resistencia mecánica del hormigón para envejecimientos cortos. Debido a estas características, con el nuevo plastificante de la presente invención es posible colar mezclas de hormigón caracterizadas por una alta fluidez y muy poca agua de mezcla, que endurecen muy rápidamente, incluso en condiciones climáticas desfavorables, tales como las caracterizadas por las típicas bajas temperaturas invernales. Además, los nuevos superplastificantes de la presente invención se obtienen por terpolimerización de los siguientes monómeros.



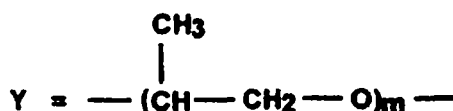
en la que Z = H, Na, Li, ½ Ca y X es H o CH_3 ,



en la que $W = (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$, n es un número entero aproximadamente entre 51 y 300 y X es H o CH_3 ; estos monómeros comprenden (met)acrilato de polietilenglicol monometil éter con un peso molecular de aproximadamente entre 2000 y 13000, y



en la que



y m es un número entero de 2 a 50. Preferiblemente, estos monómeros están representados por di-(met)acrilato de polipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente entre 280 y 3100, esto es, con m entre aproximadamente 2 y 200.

Descripción detallada de la presente invención

Los polímeros de la presente invención difieren de los de la técnica anterior y, en particular, de los descritos en la patente U.S. n.º. 5.362.324, en cuanto al peso molecular de la cadena lateral de polioxietileno del (met)acrilato de polietilenglicol monometil éter. En la patente antes mencionada, el número n de unidades repetidas de óxido de etileno de fórmula (II) es un número entero de 8 a 50, mientras que, en la presente invención, el número n de unidades repetidas de óxido de etileno de fórmula (V) es un número entero de 51 a 300. Lo que sorprendentemente se ha encontrado es que la longitud de las cadenas laterales del monómero de fórmula (V) es un parámetro fundamental en la determinación de la velocidad de hidratación del cemento y, consecuentemente, en el desarrollo de la resistencia mecánica. Con el monómero de fórmula (II), que está caracterizado por una cadena lateral corta (con un número entero n inferior a 50), la velocidad de hidratación del cemento queda influenciada negativamente por la adición del superplastificante, como es el caso de los polímeros descritos en la patente U.S.n.º. 5.362.324. Por otra parte, con el monómero de fórmula (V) de la presente invención, caracterizado por una cadena lateral larga (n mayor que aproximadamente 50), la velocidad de hidratación es menos afectada por el superplastificante y el endurecimiento del cemento es muy rápido, incluso en condiciones climáticas desfavorables, tales como las caracterizadas por las bajas temperaturas típicamente invernales. Los efectos beneficiosos sobre el desarrollo de la resistencia mecánica se ponen en evidencia cuando el número entero n de unidades repetidas de óxido de etileno de fórmula (V) es un número entero mayor que 50, pero los mejores resultados en términos del desarrollo de la resistencia mecánica se obtienen cuando n en la fórmula (V) es un número entero mayor que 90.

Los monómeros de las fórmulas (IV), (V) y (VI) de la presente invención se pueden combinar en diferentes relaciones. Aunque son posibles muchas combinaciones, se ha observado que los mejores resultados, en términos de desarrollo inicial de la resistencia mecánica y el efecto de incorporación de aire, se obtienen cuando la cantidad de los monómeros acrílicos (IV) y (V) es de 90 a 99,9% de la masa polimerizable y la cantidad de monómero (VI) es de 0,1 a 10% de la masa polimerizable. A su vez, con el fin de obtener los mejores resultados en términos de desarrollo de la resistencia mecánica, la relación ponderal entre los monómeros acrílicos (IV) y (V) debe estar en el intervalo de 0,05 a 0,5.

Los diferentes monómeros se pueden polimerizar por cualquiera de los procedimientos en solución de radicales libres conocidos en la técnica, tales como los descritos en la *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, por Herman F. Marck. El peso molecular del polímero se puede regular por procedimientos comunes conocidos en la técnica, seleccionando apropiadamente la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad de iniciadores y, eventualmente, añadiendo agentes de transferencia de cadena.

El ámbito y las características de los polímeros de la presente invención se detallan más en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se cargan 270 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 180 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 4468, 4,56 g de dimetacrilato de polipropilenglicol de peso molecular 861, 22,65 g de ácido metacrílico, 180 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopro-

ES 2 305 397 T3

piónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 30 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 10%. Después de finalizar ambas adiciones, la mezcla de reacción polimerizada se neutraliza con aproximadamente 40 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 730 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 30%.

5

Ejemplo 2

Se cargan 270 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 150 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 10188, 3,9 g de dimetacrilato de polipropilenglicol de peso molecular 861, 23,3 g de ácido metacrílico, 204,5 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopropiónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 30 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 10%. Después de finalizar ambas adiciones, la mezcla de reacción polimerizada se neutraliza con aproximadamente 40 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 725 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 30%.

15

Ejemplo 3

20

Se cargan 200 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 187,3 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 2368, 4,8 g de dimetacrilato de polipropilenglicol de peso molecular 861, 32,7 g de ácido metacrílico, 75 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopropiónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 330 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 1%. Después de finalizar ambas adiciones, la mezcla de reacción polimerizada se neutraliza con aproximadamente 55 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 887 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 35%.

25

30

Ejemplo comparativo 1

Se cargan 200 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 216 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 818, 6 g de dimetacrilato de polipropilenglicol de peso molecular 861, 60 g de ácido metacrílico, 30 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopropiónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 330 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 1%. Después de finalizar ambas adiciones, la mezcla de reacción polimerizada se neutraliza con aproximadamente 100 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 945 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 30%.

35

40

Ejemplo comparativo 2

Se cargan 270 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 180 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 4468, 22,65 g de ácido metacrílico, 180 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopropiónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 30 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 10%. Después de finalizar ambas adiciones, la mezcla de reacción polimerizada se neutraliza con aproximadamente 40 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 730 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 30%.

50

Ejemplo comparativo 3

Se cargan 200 g de agua en un reactor de vidrio de fondo redondo equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador de reflujo. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 90°C. Se añade al reactor en 5 horas una mezcla de 216 g de metacrilato de polietilenglicol monometil éter de peso molecular 818, 60 g de ácido metacrílico, 30 g de agua y 2,7 g de ácido mercaptopropiónico. Entre tanto, se añaden a la mezcla de reacción, a lo largo de 5 horas, por un embudo de adición separado, 330 g de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 1%. Finalizadas ambas adiciones, se neutraliza la mezcla polimerizada con aproximadamente 100 g de solución de NaOH al 30%. Se obtienen aproximadamente 945 g de solución de polímero, con un contenido total de sólidos de aproximadamente 30%.

60

65

ES 2 305 397 T3

Ejemplo 4

En este ejemplo, se comparan los resultados de los ensayos de hormigón hechos usando los polímeros de la presente invención, preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 3, con los obtenidos con el polímero del Ejemplo Comparativo 1, preparado de acuerdo con la patente U.S. n.º. 5.362.324. Todas las mezclas de hormigón se prepararon con la misma relación agua/cemento y la misma relación agregado/cemento. El diámetro máximo del agregado grueso era de 20 mm. Todas las mezclas de hormigón se curaron en moldes de acero inoxidable de 50 mm, a temperatura baja (5°C) y en condiciones de laboratorio normales (20°C).

Para los ensayos se usaron dos cementos diferentes:

(1) Cemento portland tipo III de acuerdo con ASTM C-150 (CEM I 52.5R de acuerdo con ENV 197/1).

(2) Cemento portland tipo I de acuerdo con ASTM C-150 (CEM I V/A 42.5 de acuerdo con ENV 197/1).

La resistencia a compresión de las muestras curadas a baja temperatura (5°C) se midió después de 24 horas de curado en los ensayos con el cemento portland de tipo III y después de 48 horas en los ensayos con cemento portland de tipo I, mientras que la de las muestras curadas en las condiciones normales del laboratorio (20°C) se midió después de 28 días de curado para los dos cementos usados. En la siguiente Tabla I se dan los resultados comparativos de los ensayos de hormigón para el cemento de tipo III, y en la Tabla 2 los de los ensayos para el cemento de tipo I.

TABLA 1

Ensayos del hormigón usando los superplastificantes de la presente invención (Ejemplos 1 y 3) en comparación con el superplastificante preparado de acuerdo con la patente U.S. n.º. 5.362.324 (Ejemplo Comparativo 1). Ensayo con el cemento de tipo III de acuerdo con ASTM C-150

Tipo de cemento:	cemento portland tipo III (ASTM C-150)
Dosificación del cemento:	360 kg/m³
Diámetro máximo del agregado grueso:	20 mm
Relación agua/cemento, A/C:	0,43
Dosificación de aditivos:	
Ejemplo 1:	0,25% de materia activa en peso de cemento
Ejemplo 2:	0,25% de materia activa en peso de cemento
Ejemplo Comparativo 1:	0,25% de materia activa en peso de cemento

Tipo de aditivo	Valor de "n" en la fórmula (V)	Contenido de aire %	Desplome mm	Resistencia a compresión MPa	
				Baja temperatura 5°C	Condicions normales 20°C
				24 horas	28 días
Ejemplo 1	100	0,7	225	6,9	78
Ejemplo 3	52	0,9	220	4,1	70
Ejemplo Comparativo 1	17	1,3	215	0,8	75

ES 2 305 397 T3

TABLA 2

Ensayos del hormigón usando los superplastificantes de la presente invención (Ejemplos 1 y 3) en comparación con el superplastificante preparado de acuerdo con la patente U.S. n.º. 5.362.324 (Ejemplo Comparativo 1). Ensayo con el cemento de tipo I de acuerdo con ASTM C-150

Tipo de cemento:	cemento portland tipo I (ASTM C-150)
Dosificación del cemento:	380 kg/m³
Diámetro máximo del agregado grueso:	20 mm
Relación agua/cemento, A/C:	0,46
Dosificación de aditivos:	
Ejemplo 1:	0,25% de materia activa en peso de cemento
Ejemplo 2:	0,25% de materia activa en peso de cemento
Ejemplo Comparativo 1:	0,25% de materia activa en peso de cemento

Tipo de aditivo	Valor de "n" en la fórmula (V)	Contenido de aire %	Desplome mm	Resistencia a compresión MPa	
				Baja temperatura 5°C	Condicions normales 20°C
				48 horas	28 días
Ejemplo 1	100	1,5	210	15,9	57
Ejemplo 3	52	2,2	220	11,0	59
Ejemplo Comparativo 1	17	1,6	215	9,7	56

Los resultados de los ensayos de hormigón de la Tabla 1 y la Tabla 2 indican claramente que los superplastificantes de la presente invención (Ejemplos 1 y 3) tienen la capacidad de acelerar considerablemente el desarrollo de la resistencia mecánica para envejecimiento inicial en condiciones de curado a baja temperatura, en comparación con los superplastificantes del Ejemplo Comparativo 1 descritos en la patente U.S. n.º. 5.362.324. En particular, el superplastificante del Ejemplo 1, que se caracteriza por un valor más alto de "n" en la fórmula (V) (n = 100) desarrolla antes la resistencia mecánica a baja temperatura en comparación con el superplastificante del Ejemplo 3, que se caracteriza por un valor de "n" más bajo (n = 52), confirmando que el peso molecular de las cadenas laterales de fórmula (V) es un parámetro fundamental en la determinación de la velocidad de hidratación del cemento y, consecuentemente, el desarrollo de la resistencia mecánica. Este aspecto es de máxima importancia en aplicaciones en las que el hormigón se cuele en climas fríos y es necesario desarrollar la resistencia mecánica en un tiempo corto. Los valores de la resistencia mecánica final al cabo de 28 días de curado en condiciones normales son bastante similares para cada cemento ensayado, lo que confirma la aceleración de la resistencia mecánica inicial del superplastificante de la presente invención.

Ejemplo 5

En este Ejemplo se comparan los resultados de ensayos de morteros usando los polímeros de la presente invención, preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, con los obtenidos con el polímero del Ejemplo Comparativo 1, preparado de acuerdo con la patente U.S. n.º. 5.362.324. Todos los morteros se prepararon usando un cemento portland de tipo III de acuerdo con ASTM C-150 (CEM I 52.5R de acuerdo con ENV 197/1). Las diferentes mezclas de cemento se prepararon de acuerdo con el procedimiento ENV 196/1 en la misma relación A/C = 0,39 y acondicionando todas las

ES 2 305 397 T3

materias primas (cemento, arena normalizada y agua) a 10°C antes del uso. La eficiencia de los diferentes polímeros como superplastificantes se evaluó midiendo el deslizamiento de los morteros frescos (ensayo de la mesa de caída) de acuerdo con el procedimiento de UNI 7044 (0,25% como mezclas secas por masa de cemento). En estas condiciones, la aptitud para ser trabajados los diferentes morteros resultó ser de 125-135%. El desarrollo inicial de la resistencia mecánica se midió después de curar los morteros a baja temperatura (10°C) en moldes prismáticos de acero (40 x 40 x 160 mm) durante 14, 16 y 18 horas. Los resultados comparativos de los ensayos de morteros se presentan en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

Ensayo de mortero usando los superplastificantes de la presente invención (Ejemplos 1 y 2) en comparación con el superplastificante de acuerdo con la patente U.S. n.º. 5.362.324 (Ejemplo Comparativo 1)

Tipo de cemento:	Cemento portland tipo III (ASTM C-150)
Relación arena normalizada/cemento:	3,0
Relación agua/cemento, A/C:	0,39
Temperatura de curado:	10°C
Dosificación de aditivos:	
Ejemplo 1:	0,25% de materia activa por peso de cemento
Ejemplo 2:	0,25% de materia activa por peso de cemento
Ejemplo Comparativo 1:	0,25% de materia activa por peso de cemento

Tipo de aditivo	Valor de "n" en la fórmula (V)	Contenido de aire %	Deslizamiento %	Resistencia a compresión, MPa		
				14 horas	16 hors	18 hors
Ejemplo 1	100	5,5	132	3,7	6,7	11,0
Ejemplo 2	230	5,8	135	4,4	7,5	12,4
Ejemplo Comparativo 1	17	6,1	129	0,6	1,0	1,8

Los resultados de los ensayos de mortero revelan que el polímero del Ejemplo 1 de la presente invención, caracterizado por un valor de $n = 100$ en la fórmula (V), aumenta la resistencia mecánica en el envejecimiento inicial en climas fríos (10°C) por un factor de aproximadamente 6, de media, mientras que el polímero del Ejemplo 2 de la presente invención, caracterizado por un valor de $n = 230$ en la fórmula (V), aumenta la resistencia mecánica en el envejecimiento inicial en climas fríos (10°C) por un factor de aproximadamente 7, lo que confirma que el peso molecular de las cadenas laterales de fórmula (V) es un parámetro fundamental en la determinación de la velocidad de hidratación del cemento y, consecuentemente, el desarrollo de la resistencia mecánica en el envejecimiento precoz.

Ejemplo 6

El polímero del Ejemplo 4 de la presente invención se ha comparado, en ensayos de mortero, con el superplastificante del Ejemplo Comparativo 2. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 4. Los morteros se prepararon usando cemento portland de tipo III de acuerdo con ASTM C-150 (CEN I 52.5R de acuerdo con ENV 197/1). Las diferentes mezclas de cemento se prepararon de acuerdo con el procedimiento ENV 196/1 a la misma relación A/C = 0,39. El comportamiento de los diferentes polímeros se evaluó midiendo el deslizamiento de los morteros frescos (ensayo de la mesa de caída) de acuerdo con el procedimiento de UNI 7044, y el efecto de incorporación de aire, de acuerdo con DIN 18555, a la misma dosificación de los polímeros (0,25% como mezclas secas por masa de cemento).

ES 2 305 397 T3

TABLA 4

Ensayos de morteros usando los superplastificantes de la presente invención (Ejemplo 4) en comparación con el superplastificante preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2

5	Tipo de cemento:	Cemento portland tipo III (ASTM C-150)
	Relación arena normalizada/cemento:	3,0
10	Relación agua/cemento, A/C:	0,3
	Dosificación de aditivos:	
15	Ejemplo 1:	0,25% de materia activa por peso de cemento
	Ejemplo Comparativo2:	0,25% de materia activa por peso de cemento

20	Tipo de aditivo	Contenido de aire, %	Deslizamiento %	Resistencia a compresión, MPa		
25				16 horas	18 horas	24 horas
	Ejemplo 1	7,5	134	12,0	17,1	30,0
	Ejemplo Comparativo 2	>23	126	5,9	9,7	17,5
30	Ejemplo Comparativo 3	>23	132	0,4	1,0	3,8

35 Los resultados de los ensayos de mortero indican que la presencia del tercer monómero, representado por di(met)acrilato de propilenglicol, es esencial para producir los superplastificantes de la presente invención que se caracterizan por un efecto bajo de incorporación de aire y una alta resistencia mecánica inicial.

40

45

50

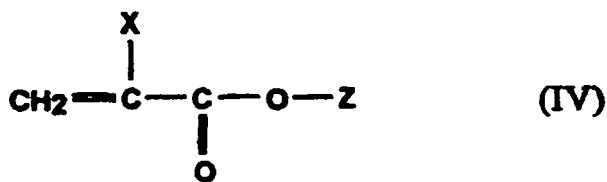
55

60

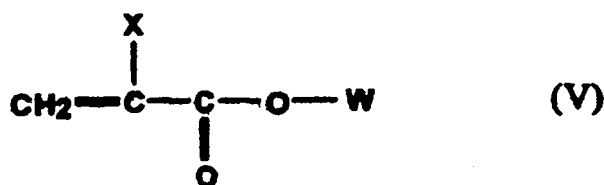
65

REIVINDICACIONES

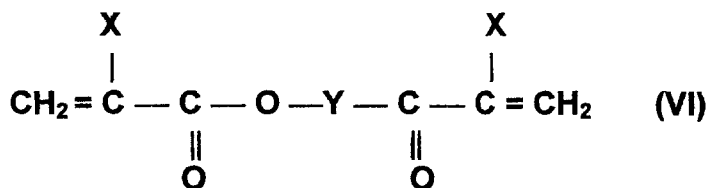
1. Aditivo superplastificante para hormigón y otras mezclas de cemento, con una capacidad alta de desarrollo de la resistencia mecánica y un efecto bajo de incorporación de aire, que comprende terpolímeros de la mezcla siguiente de monómeros que respectivamente tienen las fórmulas IV, V y VI



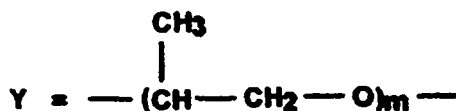
en la que Z = H, Na, Li, ½ Ca y X es H o CH₃,



en la que W = -(CH₂-CH₂-O)_n-CH₃, n es un número entero entre 51 y 300 y X es H o CH₃;



en la que



y m es un número entero de 2 a 50.

2. Aditivo superplastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero de fórmula V es (met) acrilato de polietilenglicol monometil éter de un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 13200.

3. Aditivo superplastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero de fórmula VI es di(met) acrilato de polipropilenglicol de un peso molecular entre aproximadamente 280 y aproximadamente 11800.

4. Aditivo superplastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de monómeros acrílicos (IV) y (V) varía de 99 a 99,9% de la totalidad de masa polimerizada y la cantidad de monómero (VI) varía de 0,1 a 10% de la totalidad de masa polimerizada

5. Aditivo superplastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación ponderal entre los monómeros acrílicos (IV) y (V) está en el intervalo de 0,05 a 0,5.

6. Mezclas de cemento que contienen de 0,01 a 3,00% en peso del cemento, sobre base seca, del aditivo de la reivindicación 1.