

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 232**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2018** **PCT/EP2018/078576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2019** **WO19077050**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2018** **E 18785676 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022** **EP 3697742**

54 Título: **Composición de control de fraguado para sistemas cementosos**

30 Prioridad:

20.10.2017 EP 17197480

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

18.05.2022

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**GRASSL, HARALD;
DENGLER, JOACHIM;
SCHOEDEL, ALEXANDER;
ALBRECHT, GERHARD y
PULKIN, MAXIM**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 911 232 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

Composición de control de fraguado para sistemas cementosos

La presente invención se refiere a una composición de control de fraguado para sistemas cementosos y a una composición de material de construcción que comprende la composición de control de fraguado.

- 5 Se sabe que los dispersantes se añaden a las lechadas acuosas o a los aglutinantes hidráulicos pulverulentos para mejorar su aptitud para ser trabajado, es decir, su facilidad para ser amasado, su facilidad de dispersión, su facilidad de bombeo o su fluidez. Dichos aditivos son capaces de evitar la formación de aglomerados sólidos y de dispersar las partículas ya presentes y las nuevas formadas por la hidratación, mejorando así la aptitud para ser trabajado. Este efecto se utiliza en la preparación de composiciones de materiales de construcción que contienen aglutinantes
- 10 hidráulicos, como cemento, cal, yeso, hemihidrato o anhidrita. Para convertir los aglutinantes pulverulentos en una forma procesable lista para su uso, se requiere una cantidad de agua de mezclado sustancialmente mayor que la necesaria para el posterior proceso de hidratación y endurecimiento. Los vacíos que se forman en el cuerpo del hormigón por el exceso de agua que posteriormente se evapora provocan una resistencia mecánica deficiente. Para reducir la proporción excesiva de agua en una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la
- 15 aptitud para ser trabajado en una relación agua/aglutinante predeterminada, se utilizan aditivos que generalmente se denominan agentes reductores de agua o plastificantes.

- Tras la hidratación del sistema cementoso, generalmente se genera ettringita en una reacción rápida. Esta reacción es responsable del desarrollo de la resistencia a la compresión temprana de la composición cementosa. Sin embargo, los diminutos cristales de ettringita recién formados tienden a deteriorar la aptitud para ser trabajada o fluidez de la
- 20 composición cementosa. Se sabe que se añaden agentes de control de fraguado o retardadores a la composición para retrasar la reacción y mejorar la aptitud para ser trabajada. Los retardadores retrasan el inicio de la hidratación inhibiendo la disolución de los componentes reactivos del cemento, en particular los aluminatos, y/o enmascarando los iones de calcio, lo que ralentiza la reacción de hidratación.

- El documento DE 42 17 181 A1 divulga productos de condensación de melamina y ácidos glioxílicos como aditivos para aglutinantes hidráulicos.
- 25

El documento EP0568865 A1 describe el ácido glioxílico-condensado utilizado como aditivo para un aglutinante hidráulico para aumentar la fluidez y la resistencia de los materiales de construcción hechos, por ejemplo, de cemento.

- Existe la necesidad de otras composiciones de control de fraguado para sistemas cementosos. En la presente invención el término sistemas cementosos comprende aglutinantes hidráulicos latentes, preferentemente escoria de alto horno, y mezclas de cemento y aglutinantes hidráulicos latentes, preferentemente mezclas de cemento y escoria de alto horno.
- 30

Preferentemente, el sistema cementoso comprende aglutinantes hidráulicos, preferentemente cemento, más preferentemente cemento portland ordinario (OPC).

- En particular, existe la necesidad de composiciones de control de fraguado que mejoren eficazmente la aptitud para ser trabajado de los sistemas cementosos durante periodos prolongados de tiempo sin comprometer la resistencia a la compresión temprana. En particular, las composiciones deben mostrar un tiempo abierto suficiente, es decir, el tiempo hasta el fraguado inicial, una buena aptitud para ser trabajada durante dicho tiempo abierto, caracterizada, por ejemplo, por un flujo de asentamiento adecuado en el tiempo, y un fraguado rápido.
- 35

- Los problemas anteriores se resuelven mediante una composición de control de fraguado para sistemas cementosos que comprende
- 40

a) un condensado de amina-ácido glioxílico,

b) al menos una de (i) una fuente de borato y (ii) una fuente de carbonato, donde la fuente de carbonato se selecciona entre carbonatos inorgánicos con una solubilidad acuosa de $0,1 \text{ gL}^{-1}$ o más, y carbonatos orgánicos.

- Sorprendentemente se ha encontrado que los componentes a) y b) de la composición de control de fraguado de acuerdo con la invención actúan de forma sinérgica. Debido a la excelente acción retardadora de la composición inventiva de control de fraguado, se puede reducir la dosificación de dispersante(s) necesaria para obtener una determinada fluidez del sistema cementoso.
- 45

- Se cree que el condensado de amina-ácido glioxílico suprime la formación de ettringita a partir de las fases de aluminato procedentes del aglutinante hidráulico estabilizando las fases de aluminato y, por tanto, ralentizando la disolución de las fases de aluminato. La presencia de la fuente de borato o carbonato asegura que el agua de mezcla esté inicialmente muy concentrada en iones de borato o carbonato. Se cree que estos iones inhiben la cristalización de la ettringita.
- 50

El componente a) es un condensado de amina-ácido glioxílico. El término "condensado de amina-ácido glioxílico" se refiere a un condensado de ácido glioxílico con un compuesto que contiene grupos amino o amido reactivos con

aldehídos. Entre los ejemplos de compuestos que contienen grupos amino o amido reactivos aldehídos se encuentran la urea, la tiourea, la melamina, la guanidina, la acetoguanamina, la benzoguanamina y otras acilguanaminas y la poliacrilamida.

- 5 Preferentemente, el condensado de amina-ácido glioxílico es un condensado de melamina-ácido glioxílico, un condensado de urea-ácido glioxílico, un condensado de melamina-urea-ácido glioxílico o un condensado de poliacrilamida-ácido glioxílico. Se prefieren especialmente los condensados de urea-ácido glioxílico.

- 10 Los condensados de amina-ácido glioxílico se obtienen haciendo reaccionar el ácido glioxílico con un compuesto que contiene grupos amino o amido reactivos aldehídos. El ácido glioxílico puede utilizarse como solución acuosa o como sales de ácido glioxílico, preferentemente sales de metales alcalinos de ácido glioxílico. Asimismo, el compuesto de amina puede utilizarse como sal, por ejemplo como sales de guanidinio. En general, el compuesto de amina y el ácido glioxílico se hacen reaccionar en una relación molar de 0,5 a 2 equivalentes, preferentemente de 1 a 1,3 equivalentes, de ácido glioxílico por grupo amino o amido reactivo aldehído. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 120 °C, preferentemente de 25 a 105 °C, más preferentemente de 50 a 105 °C. El valor del pH es preferentemente de 0 a 8. Los productos viscosos obtenidos en la reacción pueden utilizarse como tales, ajustarse a un contenido de sólidos deseado mediante dilución o concentración o evaporarse hasta sequedad, por ejemplo, mediante secado por aspersión, secado en tambor o secado instantáneo.

En general, los condensados de amina-ácido glioxílico tienen pesos moleculares en el intervalo de 500 a 25000 g/mol, preferentemente 1000 a 10000 g/mol, particularmente preferido 1000 a 5000 g/mol. El peso molecular se mide por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica detalladamente en la parte experimental.

- 20 El componente b) es al menos uno de (i) una fuente de borato y (ii) una fuente de carbonato.

La fuente de borato generalmente comprende un compuesto de borato rápidamente soluble y barato. Las fuentes de borato adecuadas incluyen el bórax, el ácido bórico y el tetraborato de sodio.

- 25 La fuente de carbonato puede ser un carbonato inorgánico que tenga una solubilidad acuosa de 0,1 gL⁻¹ o más. La solubilidad acuosa del carbonato inorgánico se determina en agua (a partir de pH 7) a 25 °C. Estas características son bien conocidas por los expertos en la materia. El carbonato inorgánico puede seleccionarse entre los carbonatos de metales alcalinos, como el carbonato de potasio, el carbonato de sodio o el carbonato de litio, y los carbonatos de metales alcalinotérreos que satisfagan la solubilidad acuosa requerida, como el carbonato de magnesio. También es posible utilizar carbonato de guanidina como carbonato inorgánico, así como hidrogenocarbonato de sodio e hidrogenocarbonato de potasio.

- 30 Alternativamente, la fuente de carbonato se selecciona entre los carbonatos orgánicos. "Carbonato orgánico" denota un éster del ácido carbónico. El carbonato orgánico se hidroliza en presencia del sistema cementoso para liberar iones de carbonato. En una realización, el carbonato orgánico se selecciona entre el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de glicerol, el carbonato de dimetilo, el carbonato de di(hidroxi-etilo) o una mezcla de los mismos, preferentemente carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de glicerol o una mezcla de los mismos, y en particular carbonato de etileno y/o carbonato de propileno. También se pueden utilizar mezclas de carbonatos inorgánicos y carbonatos orgánicos.

- 40 La composición de control de fraguado es preferentemente un sistema acuoso y tiene un pH superior o igual a 6,5 o la composición de control de fraguado es preferentemente un polvo y desarrolla un pH superior o igual a 6,5 cuando se forma un sistema acuoso a partir del polvo añadiendo agua al polvo. Preferentemente, el pH para los sistemas acuosos, así como para los polvos, es superior o igual a 7,5, más preferentemente superior o igual a 8,5 y más preferentemente superior o igual a 9,5. El pH juega un papel en la estabilización de los carbonatos del compuesto b). A valores bajos de pH se supone que los carbonatos se vuelven inestables y forman dióxido de carbono, que desaparece de la composición de control establecida.

- 45 En el caso de los sistemas acuosos es posible tener una solución, una dispersión o una emulsión como sistema acuoso, siendo preferible una solución. Más preferentemente, el contenido de agua del sistema acuoso es inferior al 80 % en peso, más preferentemente inferior al 60 % en peso.

En el caso de un sistema acuoso como composición de control establecida, se utilizan preferentemente las siguientes condiciones de prueba para determinar el valor del pH: el pH se mide preferentemente a 25 °C y presión atmosférica mediante un electrodo de pH.

- 50 En el caso de un polvo como composición de control de fraguado, se utilizan preferentemente las siguientes condiciones de prueba para determinar el valor de pH del polvo: se añade agua a la composición de control de fraguado en polvo en una cantidad tal que el contenido de agua sea del 90 % en peso, preferentemente se añade agua destilada. El pH se mide a 25 °C y presión atmosférica mediante un electrodo de pH.

- 55 La relación en peso entre el componente a) y el componente b) está en general en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:100, preferentemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:50 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:30.

En una realización, la composición de control de fraguado comprende además c) un componente seleccionado entre

ácidos policarboxílicos o sales de los mismos cuyo número miliequivalente de grupos carboxilo es de 5,00 meq/g o superior, preferentemente de 5,00 a 15,00 meq/g, suponiendo que todos los grupos carboxilo estén en forma no neutralizada;

5 fosfonatos que comprenden dos o tres grupos fosfonato y ningún grupo carboxilo y ácidos α -hidroxicarboxílicos o sus sales.

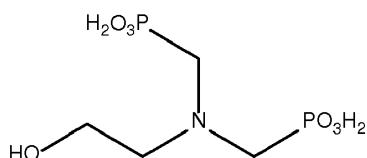
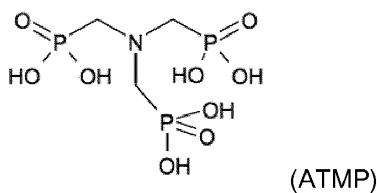
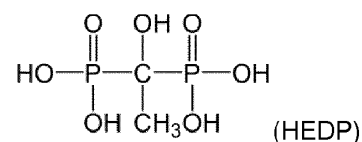
Por el término ácido policarboxílico, tal como se utiliza aquí, se entiende un compuesto o polímero que tiene dos o más grupos carboxilos en la molécula.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular (que tienen un peso molecular de, por ejemplo, 500 o menos), en particular los ácidos policarboxílicos alifáticos, como el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pímlico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico y el ácido málico.

15 Ácidos fosfonoalquilcarboxílicos, como el ácido 1-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, el ácido 3-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, el ácido 4-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2,4-difosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido 1-metil-2-fosfonopentano-1,2,4-tricarboxílico, o ácido 1,2-fosfonoetano-2-dicarboxílico; ácidos amino carboxílicos, como el ácido etilendiamino tetraacético, o el ácido nitrilotriacético; ácidos carboxílicos poliméricos, como los homopolímeros del ácido acrílico, los homopolímeros del ácido metacrílico, el ácido polimaleico, los copolímeros como el copolímero etileno/ácido acrílico y el copolímero etileno/ácido metacrílico.

20 En general, el peso molecular de los ácidos carboxílicos poliméricos está en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, preferentemente 1000 a 10 000 g/mol. El peso molecular se mide por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica detalladamente en la parte experimental.

Los fosfonatos, que comprenden dos o tres grupos fosfonato y ningún grupo carboxilo, son preferentemente el ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosónico (HEDP), el ácido aminotris(metilenfosónico) (ATMP) o el ácido [[(2-hidroxiethyl)imino]bis(metilen)]bisfosónico y sus mezclas. Las fórmulas químicas respectivas de los di- o trifosfonatos preferidos se indican a continuación:



30 ácido [[(2-hidroxietil)imino]bis(metilen)]bifosfónico

Los fosfonatos son retardadores de los sistemas cementantosos y tienen la ventaja de que el tiempo abierto se prolonga.

Los ácidos α -hidroxycarboxílicos adecuados o sus sales incluyen el ácido tartárico, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido glucónico, y sus sales y mezclas. Se prefiere especialmente el gluconato de sodio.

35 La relación en peso entre el componente a) y el componente c) está en general en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, preferentemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1.

La dosificación de la suma de a) y b), o de a), b) y c) en peso de aglutinante inorgánico es de 0,05 a 20 %, preferentemente de 0.1 a 15 %, más preferentemente de 0.1 a 2 %.

Preferentemente, la composición de control de fraguado de acuerdo con la invención comprende adicionalmente al menos un dispersante para aglutinantes inorgánicos, especialmente un dispersante para mezclas de cemento como el hormigón o el mortero.

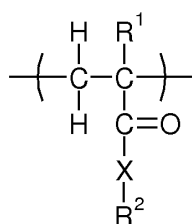
- 5 Se apreciará que un número de dispersantes útiles contienen grupos carboxílicos, sales de los mismos o grupos hidrolizables que liberan grupos carboxílicos tras la hidrólisis. Preferentemente, el número miliequivalente de grupos carboxílicos contenidos en estos dispersantes (o de grupos carboxílicos liberables tras la hidrólisis de los grupos hidrolizables contenidos en el dispersante) es de 4,90 meq/g o inferior, suponiendo que todos los grupos carboxílicos estén en forma no neutralizada.

Ejemplos de dispersantes útiles incluyen

- 10 polímeros en peine que tienen un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos de anclaje de cemento colgantes y cadenas laterales de poliéter,
- polímeros en peine no iónicos que tienen un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos hidrolizables colgantes y cadenas laterales de poliéter, los grupos hidrolizables al hidrolizarse liberan grupos de anclaje de cemento,
- 15 condensados sulfonados de melamina-formaldehído,
- lignosulfonatos,
- condensados sulfonados de cetona-formaldehído,
- condensados sulfonados de naftalina-formaldehído,
- 20 dispersantes que contienen fosfonatos, preferentemente los dispersantes que contienen fosfonatos comprenden al menos una unidad de polialquilenglicol,
- (co)polímeros catiónicos y
- mezclas de los mismos.

- 25 En una realización, el dispersante es un polímero en peine que tiene un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos de anclaje de cemento colgantes y cadenas laterales de poliéter. Los grupos de anclaje del cemento son grupos aniónicos y/o anionógenos, como los grupos carboxílicos, los grupos de ácido fosfónico o fosfórico o sus aniones. Los grupos anionógenos son los grupos ácidos presentes en el dispersante polimérico, que pueden transformarse en el respectivo grupo aniónico en condiciones alcalinas.

Preferentemente, la unidad estructural que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos es una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):



- 30 Ia

en la que

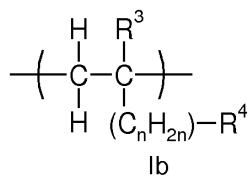
R¹ es H, alquilo C₁-C₄, CH₂COOH o CH₂CO-X-R³, preferentemente H o metilo;

X es NH-(C_nH_{2n}) u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, o un enlace químico, estando el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno unido al grupo CO;

- 35 R² es PO₃M₂ o O-PO₃M₂; o, si X no está presente, R² es OM;

R³ es PO₃M₂, o O-PO₃M₂;

(lb)

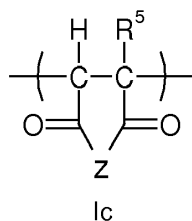


en la que

R³ es H o alquilo C₁-C₄, preferentemente H o metilo;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

5 R⁴ es PO₃M₂, o O-PO₃M₂;

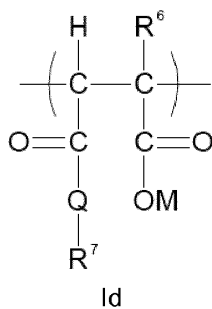


en la que

R⁵ es H o alquilo C₁-C₄, preferentemente H;

$$Z \text{ es } O \circ NR^7;$$

10 R⁷ es H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH₂)_n-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂, y
n es 1, 2, 3 o 4;



en la que

R⁶ es H o alquilo C₁-C₄, preferentemente H;

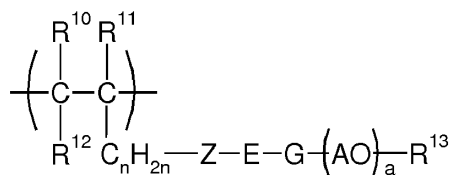
15 Q es NR^7 o O;

R^7 es H, $(C_nH_{2n})-OH$, $(C_nH_{2n})-PO_3M_2$, $(C_nH_{2n})-OPO_3M_2$, $(C_6H_4)-PO_3M_2$, o $(C_6H_4)-OPO_3M_2$,

n es 1, 2, 3 o 4; y

donde cada M es independientemente H o un catión equivalente.

Preferentemente, la unidad estructural que comprende una cadena lateral de poliéter es una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):



IIa

en la que

R^{10} , R^{11} y R^{12} independientemente uno del otro son H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferentemente H o metilo;

Z es O o S;

5 E es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_6$, ciclohexileno, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno;

G es O, NH o CO-NH; o

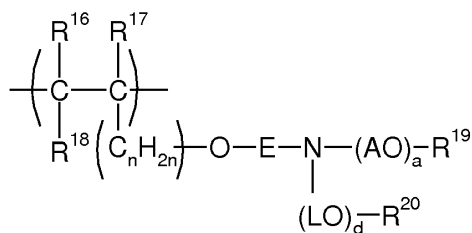
E y G juntos son un enlace químico;

A es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_5$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, preferentemente alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_3$;

n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5;

10 a es un número entero de 2 a 350, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 20 a 100;

R^{13} es H, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no ramificado o ramificado, CO-NH₂ o COCH₃;



IIb

en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente uno del otro son H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferentemente H;

15 E es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_6$, ciclohexileno, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno, o es un enlace químico;

A es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_5$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, preferentemente alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_3$;

n es 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_5$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, preferentemente alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_3$;

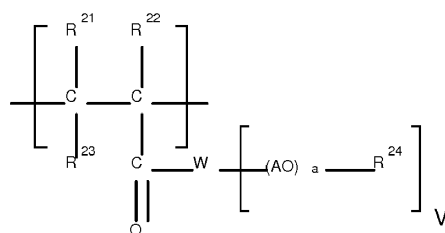
a es un número entero de 2 a 350, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 20 a 100;

20 d es un número entero de 1 a 350, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 20 a 100;

R^{19} es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R^{20} es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; y

n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5;



IIc

en la que

R^{21} , R^{22} y R^{23} independientemente son H o alquilo C_1 - C_4 , preferentemente H;

W es O, NR^{25} , o es N;

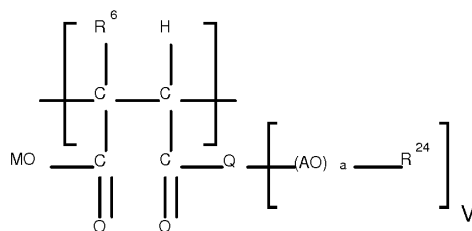
5 V es 1 si W = O o NR^{25} , y es 2 si W = N;

A es alquileno C_2 - C_5 o $CH_2CH(C_6H_5)$, preferentemente alquileno C_2 - C_3 ;

a es un número entero de 2 a 350, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 20 a 100;

R^{24} es H o alquilo C_1 - C_4 ;

R^{25} es H o alquilo C_1 - C_4 ;



IIId

en la que

R^6 es H o alquilo C_1 - C_4 , preferentemente H;

Q es NR^{10} , N u O;

V es 1 si W=O o NR^{10} y es 2 si W = N;

15 R^{10} es H o alquilo C_1 - C_4 ;

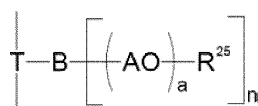
A es alquileno C_2 - C_5 o $CH_2CH(C_6H_5)$, preferentemente alquileno C_2 - C_3 ; y

a es un número entero de 2 a 350, preferentemente de 10 a 150, más preferentemente de 20 a 100.

La relación molar entre las unidades estructurales (I) a las unidades estructurales (II) varía de 1/3 a aproximadamente 10/1, preferentemente de 1/1 a 10/1, más preferentemente de 3/1 a 6/1. Los dispersantes poliméricos que comprenden las unidades estructurales (I) y (II) pueden prepararse por procedimientos convencionales, por ejemplo por polimerización de radicales libres. La preparación de los dispersantes se describe, por ejemplo, en EP0894811, EP1851256, EP2463314 y EP0753488.

Más preferentemente, el dispersante se selecciona del grupo de los éteres de policarboxilato (PCE). En los PCE, los grupos aniónicos son grupos carboxílicos y/o grupos carboxilato. El PCE se obtiene preferentemente por copolimerización radical de un macromonómero de poliéter y un monómero que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos. Preferentemente, al menos el 45 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles de todas las unidades estructurales que constituyen el copolímero son unidades estructurales del macromonómero de poliéter o del monómero que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos.

Una clase adicional de polímeros en peine adecuados que tienen un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos de anclaje de cemento colgantes y cadenas laterales de poliéter comprenden las unidades estructurales (III) y (IV):



III

en la que

T es fenilo, naftilo o heteroarilo que tiene de 5 a 10 átomos de anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

5 n es 1 o 2;

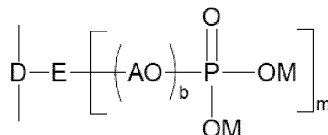
B es N, NH u O, con la condición de que n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O;

A es un alquileo $\text{C}_2\text{-C}_5$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

a es un número entero de 1 a 300;

10 R^{25} es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$, arilo o heteroarilo con 5 a 10 átomos de anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

donde la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



IVa

en la que

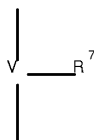
15 D es fenilo, naftilo o heteroarilo que tiene de 5 a 10 átomos de anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

E es N, NH u O, con la condición de que m es 2 si E es N y m es 1 si E es NH u O;

A es $\text{C}_2\text{-C}_5$ alquileo o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

b es un número entero de 0 a 300;

M independientemente es H o un catión equivalente;



IVb

20

en la que

V es fenilo o naftilo y está opcionalmente sustituido por 1 a 4 radicales, preferentemente dos radicales seleccionados entre R^8 , OH, OR^8 , $(\text{CO})\text{R}^8$, COOM, COOR^8 , SO_3R^8 y NO_2 ;

R^7 es COOM, OCH_2COOM , SO_3M u OPO_3M_2 ;

25 M es H o un catión equivalente; y

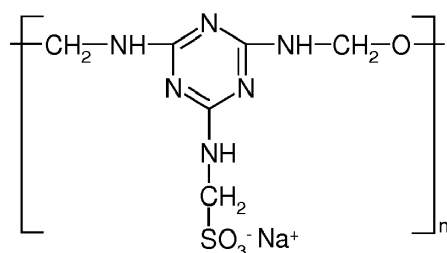
R^8 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo, fenil-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquilfenilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

30 Los polímeros que comprenden los productos de las unidades estructurales (III) y (IV) se obtienen por policondensación de un compuesto aromático o heteroaromático que tiene un grupo polioxialquileo unido al núcleo aromático o heteroaromático, un compuesto aromático que tiene una fracción carboxílica, sulfónica o fosfórica, y un compuesto aldehídico como el formaldehído.

En una realización, el dispersante es un polímero en peine no iónico que tiene un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos hidrolizables colgantes y cadenas laterales de poliéter, los grupos hidrolizables al hidrolizarse

liberan grupos de anclaje de cemento. Convenientemente, la unidad estructural que comprende una cadena lateral de poliéter es una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId) comentadas anteriormente. La unidad estructural que tiene grupos hidrolizables colgantes se deriva preferentemente de monómeros de ésteres de ácido acrílico, más preferentemente monoésteres acrílicos de hidroxialquilo y/o diésteres de hidroxialquilo, más preferentemente acrilato de hidroxipropilo y/o acrilato de hidroxietilo. La funcionalidad del éster se hidrolizará a grupos ácidos al exponerse al agua, y los grupos funcionales ácidos resultantes formarán complejos con el componente de cemento.

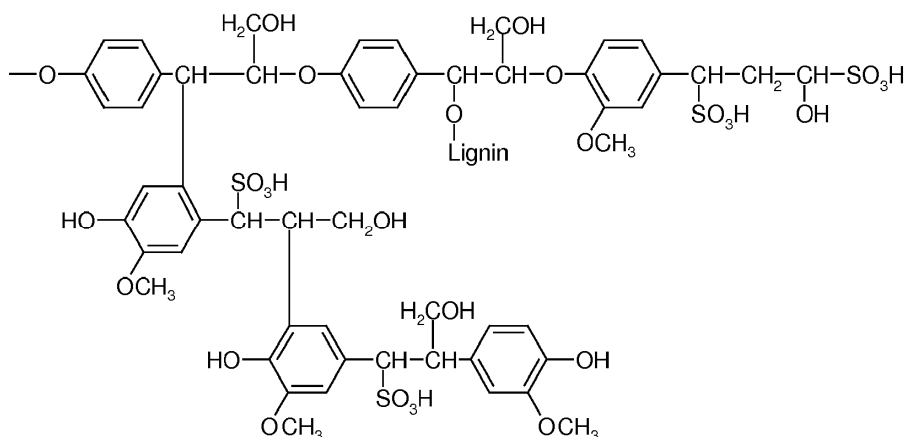
Los condensados sulfonados de melamina-formaldehído adecuados son del tipo de los utilizados frecuentemente como plastificantes para aglutinantes hidráulicos (también denominados resinas MFS). Los condensados sulfonados de melamina-formaldehído y su preparación se describen, por ejemplo, en CA 2 172 004 A1, DE 44 1 1 797 A1, US 4.430.469, US 6.555.683 y CH 686 186 y también en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., vol. A2, página 131 y Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2. Ed., páginas 411, 412. Los condensados de melaminasulfonato-formaldehído preferidos abarcan unidades (muy simplificadas e idealizadas) de la fórmula



en la que n representa generalmente de 10 a 300. El peso molar se sitúa preferentemente en el intervalo de 2500 a 80 000. Además de las unidades de melamina sulfonada, es posible incorporar otros monómeros por condensación. La urea es especialmente adecuada.

Además, también pueden incorporarse por condensación otras unidades aromáticas, como el ácido gálico, el ácido aminobencenosulfónico, el ácido sulfanílico, el ácido fenolsulfónico, la anilina, el ácido amoniobenzoico, el ácido dialcoxibencenosulfónico, el ácido dialcoxibenzoico, la piridina, el ácido piridinmonosulfónico, el ácido piridindisulfónico, el ácido piridincarboxílico y el ácido piridindicarboxílico. Un ejemplo de condensados de melaminasulfonato-formaldehído son los productos Melment® distribuidos por BASF Construction Solutions GmbH.

Los lignosulfonatos adecuados son productos que se obtienen como subproductos en la industria papelera. Se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., vol. A8, páginas 586, 587. Incluyen unidades de la fórmula altamente simplificada e idealizadora

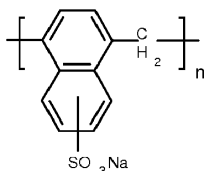


donde n representa generalmente de 5 a 500. Los lignosulfonatos tienen pesos molares de entre 2000 y 100 000 g/mol. En general, están presentes en forma de sus sales de sodio, calcio y/o magnesio. Ejemplos de lignosulfonatos adecuados son los productos Borresperse distribuidos por Borregaard LignoTech, Noruega.

Los condensados sulfonados de cetona-formaldehído adecuados son productos que incorporan una monocetona o dicetona como componente cetónico, preferentemente acetona, butanona, pentanona, hexanona o ciclohexanona. Los condensados de este tipo son conocidos y se describen en WO 2009/103579, por ejemplo. Se prefieren los condensados sulfonados de acetona-formaldehído. Por lo general, comprenden unidades de la fórmula (según J. Plank et al., J. Appl. Polycarbonate. Sci. 2009, 2018-2024:

5

10



15

20

en la que

25

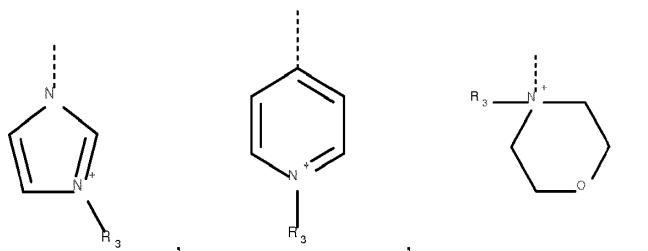
30

$$\begin{array}{c}
 \text{---CH}_2\text{---CR}^1\text{---} \\
 | \\
 (\text{CH}_2)_l \\
 | \\
 (\text{CO})_m \\
 | \\
 \text{Y} \\
 | \\
 \text{V} \\
 | \\
 \text{R}^2 \quad (\text{X}^-)
 \end{array}
 \quad (\text{V})$$

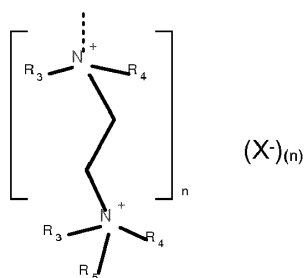
11

R¹ en cada aparición es el mismo o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,

R² en cada aparición es el mismo o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



y/o



donde

R³, R⁴ y R⁵

en cada aparición son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, una fracción de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, una fracción de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o una fracción de polietilenglicol (PEG),

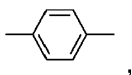
l en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

m en cada aparición es igual o diferente y representa 0 o 1,

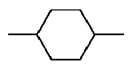
n en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,

Y en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR³,

V en cada aparición es igual o diferente y representa -(CH₂)_x-,



y/o



donde

x en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

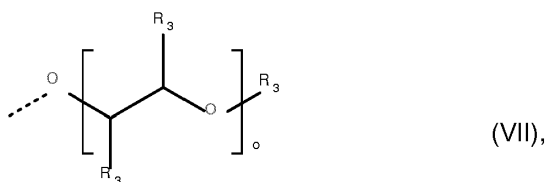
(X-) en cada caso es igual o diferente y representa un ion halogenuro, un sulfato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de (alk)arilo C₆₋₁₄ y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato.

Preferentemente, los (co)polímeros catiónicos comprenden b) de 0 a 97 % en moles, preferentemente de 10 a 90 mol %, más preferentemente de 25 a 75 mol %, de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (VI)



en la que

R⁶ en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileo de la siguiente fórmula (VII)



5 en la que

o en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R¹, R³, l, m, Y, V y x tienen el significado indicado anteriormente,

siempre que, en ambas unidades estructurales (V) y (VI), Y represente un grupo ausente cuando x es = 0.

10 Preferentemente, en el (co)polímero catiónico, los componentes monoméricos correspondientes a la unidad estructural (V) se seleccionan entre N-vinilimidazol cuaternizado, N-alilimidazol cuaternizado, 4-vinilpiridina cuaternizada, 1-[2-(acrilolil)etil]-1H-imidazol cuaternizado, 1-[2-(metacrilolil)etil]-1H-imidazol, y sus mezclas.

15 Preferentemente, en el (co)polímero catiónico los componentes monoméricos correspondientes a la unidad estructural (VI) se seleccionan entre éteres de vinilo, éteres de viniloxi alquilo C₁₋₆, en particular éteres de viniloxi butilo, éteres de alilo, éteres de metilalilo, éteres de 3-butenilo, éteres de isoprenilo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y mezclas de los mismos.

En el (co)polímero catiónico o es preferentemente de 5 a 300, más preferentemente de 10 a 200, y en particular de 20 a 100.

20 En el (co)polímero catiónico, las unidades de oxialquileo del grupo polioxialquileo de fórmula (VII) se seleccionan preferentemente entre grupos de óxido de etileno y/o grupos de óxido de propileno, que se disponen de forma aleatoria, alterna, graduada y/o en sentido de las agujas del reloj dentro del grupo polioxialquileo.

El (co)polímero catiónico se caracteriza preferentemente porque el grupo polioxialquileo de fórmula (VII) es una mezcla con diferentes valores para o dentro de la definición especificada.

25 Es preferible el (co)polímero catiónico que comprende de 10 a 90 % en moles de la unidad estructural catiónica y de 90 a 10 % en moles de la unidad estructural macromonomérica, preferentemente de 25 a 75 % en moles de la unidad estructural catiónica y de 75 a 25 % en moles de la unidad estructural macromonomérica.

Preferentemente el (co)polímero catiónico tiene un peso molecular en el intervalo de 1000 a 500000, preferentemente 2000 a 150000 y en particular 4000 a 100000 g/mol. Preferentemente, el peso molecular se determina por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica en la parte experimental.

30 Los (co)polímeros catiónicos son útiles para dispersar suspensiones acuosas de aglutinantes seleccionados del grupo que comprende aglutinantes hidráulicos y/o aglutinantes hidráulicos latentes. El aglutinante hidráulico latente es preferentemente escoria de alto horno.

35 La composición de control de fraguado de acuerdo con la invención puede estar presente como solución o dispersión, en particular una solución o dispersión acuosa. La solución o la dispersión tiene convenientemente un contenido de sólidos del 10 al 50 % en peso, en particular del 25 al 35 % en peso. Alternativamente, la composición de control de fraguado de acuerdo con la invención puede presentarse como un polvo que se puede obtener, por ejemplo, mediante secado en tambor, secado por pulverización o secado rápido. La composición de control de fraguado de acuerdo con la invención puede introducirse en el agua de mezclado o introducirse durante el mezclado del mortero u hormigón.

La presente invención también se refiere a composiciones de materiales de construcción o formulaciones de materiales de construcción que comprenden al menos un aglutinante hidráulico y/o un aglutinante hidráulico latente y la composición de control de fraguado de la invención.

5 El aglutinante hidráulico se selecciona adecuadamente entre el cemento Portland, el cemento de aluminato de calcio y el cemento de sulfoaluminato.

Las fases mineralógicas se indican con su nombre habitual seguido de su notación de cemento. Los compuestos primarios están representados en la notación del cemento por las variedades de óxido: C para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃, \$ para SO₃, H para H₂O; esta notación se utiliza en todo el texto.

10 El término "cemento Portland" denota cualquier compuesto de cemento que contenga clinker Portland, especialmente CEM I, II, III, IV y V en el sentido de la norma EN 197-1, párrafo 5.2. Un cemento preferido es el cemento Portland ordinario (OPC) según la norma DIN EN 197-1, que puede contener sulfato de calcio (<7 % en peso) o estar esencialmente libre de sulfato de calcio (<1 % en peso).

15 Por cemento de aluminato de calcio (también denominado cemento de alto aluminato) se entiende un cemento que contiene fases de aluminato de calcio. El término "fase de aluminato" denota cualquier fase mineralógica resultante de la combinación de aluminato (de fórmula química Al₂O₃, o "A" en la notación del cemento), con otras especies minerales. La cantidad de alúmina (en forma de Al₂O₃) es ≥ 30 % en peso de la masa total del cemento que contiene aluminato, determinada mediante fluorescencia de rayos X (XRF). Más concretamente, dicha fase mineralógica de tipo aluminato comprende el aluminato tricálcico (C₃A), el aluminato monocálcico (CA), la mayenita (C₁₂A₇), la aluminoferrita tetracálcica (C₄AF), o una combinación de varias de estas fases.

20 El cemento de sulfoaluminato tiene un contenido de yeelimita (de fórmula química 4CaO.3Al₂O₃.SO₃ o C₄A₃\$ en notación de cemento) superior al 15 % en peso.

En una realización, el aglutinante inorgánico comprende una mezcla de cemento Portland y cemento aluminato, o una mezcla de cemento Portland y cemento sulfoaluminato o una mezcla de cemento Portland, cemento aluminato y cemento sulfoaluminato.

25 En una realización, cuando la composición química de construcción contiene un cemento que contiene aluminato, las composiciones pueden contener adicionalmente al menos una fuente de sulfato, preferentemente una fuente de sulfato de calcio. La fuente de sulfato de calcio puede seleccionarse entre el sulfato de calcio dihidratado, la anhidrita, el α- y el β-hemihidrato, es decir, la α-bassanita y la β-bassanita, o sus mezclas. Preferentemente el sulfato de calcio es α-bassanita y/o β-bassanita. En general, el sulfato de calcio está comprendido en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso, basado en el peso del cemento que contiene aluminato. En una realización, la composición química de construcción contiene adicionalmente al menos un sulfato de metal alcalino como el sulfato de potasio o el sulfato de sodio, o el sulfato de aluminio.

Preferentemente, el aglutinante hidráulico latente en la composición del material de construcción es escoria de alto horno.

35 Son preferibles las composiciones de materiales de construcción que comprenden un aglutinante hidráulico y en las que el porcentaje en peso de sulfato con respecto al peso de clinker es de 4 a 14 % en peso, preferentemente de 8 a 14 % en peso, más preferentemente de 9 a 13 % en peso. La masa del sulfato debe entenderse como la masa del ion sulfato sin el contraión. Preferentemente el sulfato está presente en forma de sulfato de calcio, más preferentemente en forma de α-bassanita y/o β-bassanita.

40 La adición de sulfato a los aglutinantes hidráulicos (cementos), que son pobres en el contenido de sulfato, ayuda a fomentar la formación de etringita y conduce a un mejor desarrollo de la resistencia temprana.

45 Las composiciones químicas de construcción o las formulaciones de materiales de construcción pueden contener también aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. A los efectos de la presente invención, un "aglutinante hidráulico latente" es preferentemente un aglutinante en el que la relación molar (CaO + MgO) : SiO₂ es de 0,8 a 2,5 y particularmente de 1,0 a 2,0. En términos generales, los citados aglutinantes hidráulicos latentes pueden seleccionarse entre las escorias industriales y/o sintéticas, en particular entre las escorias de alto horno, las escorias electrotérmicas de fósforo, las escorias de acero y sus mezclas. Los "aglutinantes puzolánicos" pueden seleccionarse generalmente entre la sílice amorfa, preferentemente la sílice precipitada, la sílice pirogenada y la microsílice, el vidrio molido, el metacaolín, los aluminosilicatos, las cenizas volantes, preferentemente las cenizas volantes de lignito y las cenizas volantes de carbón duro, las puzolanas naturales como la toba, la paja y las cenizas volcánicas, las zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas.

50 La escoria puede ser una escoria industrial, es decir, productos de desecho de procesos industriales, o bien una escoria sintética. Esto último puede ser ventajoso porque la escoria industrial no siempre está disponible en cantidad y calidad constantes.

- La escoria de alto horno (BFS) es un producto de desecho del proceso del horno de vidrio. Otros materiales son la escoria granulada de alto horno (GBFS) y la escoria granulada de alto horno (GGBFS), que es la escoria granulada de alto horno que ha sido finamente pulverizada. La escoria de alto horno molida varía en cuanto a la finura de la molienda y la distribución del tamaño del grano, que dependen del origen y del procedimiento de tratamiento, y la finura de la molienda influye en la reactividad en este caso. El valor Blaine se utiliza como parámetro de la finura de la molienda, y suele tener un orden de magnitud de 200 a 1000 m² kg⁻¹, preferentemente de 300 a 600 m² kg⁻¹. Una molienda más fina proporciona una mayor reactividad.
- Sin embargo, a los efectos de la presente invención, la expresión "escoria de alto horno" pretende comprender los materiales resultantes de todos los niveles de tratamiento, molienda y calidad mencionados (es decir, BFS, GBFS y GGBFS). La escoria de alto horno comprende generalmente del 30 al 45 % en peso de CaO, del 4 al 17 % en peso de MgO, del 30 al 45 % en peso de SiO₂ y del 5 al 15 % en peso de Al₂O₃, típicamente del 40 % en peso de CaO, del 10 % en peso de MgO, del 35 % en peso de SiO₂ y del 12 % en peso de Al₂O₃.
- La escoria de fósforo electrotérmico es un producto de desecho de la producción de fósforo electrotérmico. Es menos reactiva que la escoria de alto horno y comprende aproximadamente 45 y el 50 % en peso de CaO, aproximadamente 0,5 y el 3 % en peso de MgO, aproximadamente 38 y el 43 % en peso de SiO₂, aproximadamente 2 y el 5 % en peso de Al₂O₃ y aproximadamente 0,2 y el 3 % en peso de Fe₂O₃, además de fluoruro y fosfato. La escoria de acero es un producto de desecho de varios procesos de producción de acero con una composición muy variada.
- La sílice amorfa es preferentemente una sílice amorfa de rayos X, es decir, una sílice para la que el procedimiento de difracción de polvos no revela ninguna cristalinidad. El contenido de SiO₂ en la sílice amorfa de la invención es ventajosamente de al menos el 80 % en peso, preferentemente de al menos el 90 % en peso. La sílice precipitada se obtiene a escala industrial mediante procesos de precipitación a partir de cristal de agua. La sílice precipitada procedente de algunos procesos de producción también se denomina gel de sílice.
- La sílice espumada se produce por reacción de clorosilanos, por ejemplo tetracloruro de silicio, en una llama de hidrógeno/oxígeno. La sílice pirogenada es un polvo amorfo de SiO₂ con un diámetro de partícula de 5 a 50 nm y una superficie específica de 50 a 600 m² g⁻¹.
- La microsílice es un subproducto de la producción de silicio o de ferrosilicio, y también está formada principalmente por polvo de SiO₂ amorfo. Las partículas tienen diámetros del orden de 0,1 μm. La superficie específica es del orden de magnitud de 10 a 30 m² g⁻¹.
- Las cenizas volantes se producen, entre otras cosas, durante la combustión del carbón en las centrales eléctricas. Las cenizas volantes de clase C (cenizas volantes de lignito) comprenden según WO 08/012438 aproximadamente del 10 % en peso de CaO, mientras que las cenizas volantes de clase F (cenizas volantes de carbón duro) comprenden menos del 8 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso, y típicamente aproximadamente del 2 % en peso de CaO.
- El metacaolín se produce cuando se deshidrata el caolín. Mientras que entre 100 y 200°C el caolín libera agua ligada físicamente, entre 500 y 800°C se produce una deshidroxilación, con colapso de la estructura reticular y formación de metacaolín (Al₂Si₂O₇). En consecuencia, el metacaolín puro comprende aproximadamente del 54 % en peso de SiO₂ y aproximadamente del 46 % en peso de Al₂O₃.
- A los efectos de la presente invención, los aluminosilicatos son los compuestos reactivos mencionados anteriormente basados en SiO₂ junto con Al₂O₃ que se endurecen en un entorno acuoso alcalino. Por supuesto, no es imprescindible que el silicio y el aluminio estén presentes en forma oxidada, como ocurre, por ejemplo, en el Al₂Si₂O₇. Sin embargo, para el análisis químico cuantitativo de los aluminosilicatos es habitual indicar las proporciones de silicio y aluminio en forma oxidada (es decir, como "SiO₂" y "Al₂O₃").
- En caso de que la composición del material de construcción contenga una cantidad baja de aglutinante hidráulico (por ejemplo, ≤ 10 %) se puede añadir un activador alcalino para promover el desarrollo de la resistencia. En el sistema aglutinante se utilizan preferentemente activadores alcalinos, tales activadores alcalinos son, por ejemplo, soluciones acuosas de fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos o silicatos de metales alcalinos, como el vidrio al agua soluble, y sus mezclas.
- La composición del material de construcción puede ser, por ejemplo, hormigón, mortero o lechada. El término "pasta de cemento" designa la composición del material de construcción mezclada con agua.
- El término "mortero" o "lechada" designa una pasta de cemento a la que se añaden granulados finos, es decir, granulados cuyo diámetro está comprendido entre 150 μm y 5 mm (por ejemplo, arena), y opcionalmente granulados muy finos. Una lechada es una mezcla de viscosidad suficientemente baja para rellenar vacíos o brechas. La viscosidad del mortero es lo suficientemente alta como para soportar no sólo el propio peso del mortero sino también el de la mampostería colocada encima. El término "hormigón" designa un mortero al que se añaden granulados gruesos, es decir, granulados con un diámetro superior a 5 mm.

El agregado en esta invención puede ser, por ejemplo, sílice, cuarzo, arena, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, caliza, arenisca, calcita, mármol, serpentina, travertino, dolomita, feldespato, gneis, arenas aluviales, cualquier otro agregado duradero, y mezclas de los mismos. Los agregados suelen llamarse también rellenos y, en particular, no funcionan como aglutinantes.

- 5 La invención se refiere también al uso de una composición de control de fraguado según esta invención para prolongar el tiempo abierto de composiciones acuosas que contienen al menos un aglutinante hidráulico y/o un aglutinante hidráulico latente.

La invención también se refiere al uso de las composiciones de control de fraguado según la presente invención para la producción de productos de construcción, en particular para hormigones tales como hormigón en obra, piezas de hormigón acabadas, piezas de hormigón prefabricadas, productos de hormigón, piedras de hormigón fundido, ladrillos de hormigón, hormigón en obra, hormigón proyectado (shotcrete), hormigón premezclado, hormigón proyectado, sistemas de reparación de hormigón, pavimentos industriales de cemento, lechadas de sellado de uno y dos componentes, lechadas para la mejora del suelo o de las rocas y para el acondicionamiento del suelo, soleras, composiciones de relleno y autonivelantes, como rellenos de juntas o contrapisos autonivelantes, adhesivos, como adhesivos de construcción o de obra, adhesivos para sistemas compuestos de aislamiento térmico, adhesivos para baldosas, enfoscados, revoques, adhesivos, selladores, sistemas de revestimiento y pintura, en particular para túneles, desagües de aguas residuales, protección contra salpicaduras y conductos de condensación, solados, morteros, como morteros secos, morteros resistentes al pandeo, fluidos o autonivelantes, morteros de drenaje o morteros de reparación, morteros de relleno, como morteros para juntas, morteros sin retracción, morteros para baldosas, morteros de inyección, morteros para molinos de viento, morteros de anclaje, morteros fluidos o autonivelantes, ETICS (sistemas compuestos de aislamiento térmico exterior), morteros de relleno EIFS (sistemas de acabado de aislamiento exterior), explosivos hinchables, membranas de impermeabilización o espumas cementosas.

Ejemplos

En los ejemplos se utilizaron los siguientes materiales y procedimientos:

- 25 Dispersante 1: El dispersante es un PCE, más concretamente un copolímero de éter monovinílico de 4-hidroxibutilo etoxilado con 64 moles de óxido de etileno en promedio y ácido acrílico en una relación de 1/10.

Dispersante 2: El dispersante es un producto de policondensación de poli(óxido de etileno)-monofeniléter, fenoxietanol fosforilado y formaldehído. Se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 7 (tabla 1) en WO 2015/091461.

- 30 Dispersante 3: El dispersante es un producto de policondensación de poli(óxido de etileno)-monofeniléter, fenoxietanol fosforilado y formaldehído. Se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 1 (tabla 1) en WO 2015/091461.

PMAA: poli(ácido metacrílico, sal de sodio, M_w promedio 4.000-6.000, solución acuosa al 40 % en peso (fabricante Aldrich).

- 35 La poliacrilamida es un homopolímero de acrilamida obtenido por polimerización radical. El peso molecular es de 13500 g/mol (obtenido por GPC acuosa como se explica en detalle más adelante).

Cublen P50: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

Procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC):

- 40 Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa de HCO_2NH_4 al 80 % en volumen (0,05 mol/l) y metanol al 20 % en volumen; volumen de inyección 100 μl ; caudal 0,5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con estándares de poli(acrilato) para el detector RI. Los estándares se compraron a PSS Polymer Standards Service, Alemania.

- 45 Los condensados de amina-ácido glioxílico (componente retardador (a)) se sintetizaron de acuerdo con las siguientes recetas:

Procedimiento sintético A

- 50 Se añadió ácido glioxílico (la cantidad se indica de acuerdo con la tabla 1 como ácido glioxílico al 100 %) en un recipiente y se neutralizó hasta el pH inicial adecuado (tabla 1) con hidróxido de potasio. Se añadieron todos los demás ingredientes. La mezcla se calentó hasta 80°C y el agua se separó con una trampa de agua. Después de 7 h, la sustancia altamente viscosa se analizó por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe a continuación.

Procedimiento sintético B

Se añadió ácido glioxílico (solución al 50 % en agua) (la cantidad se indica de acuerdo con la tabla 1 como ácido glioxílico al 100 %) en un recipiente y se neutralizó hasta el pH inicial adecuado (tabla 1) con hidróxido de potasio. Tras añadir todos los demás componentes, la mezcla se calentó hasta 80°C. Después de 7 h, la sustancia altamente viscosa se analizó por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe a continuación.

5

Procedimiento sintético C

El ácido glioxílico se utilizó como solución al 50 % en agua (la cantidad se indica según la tabla 1 como ácido glioxílico al 100 %). Se añadió en un recipiente y se neutralizó hasta el pH inicial adecuado (tabla 1) con hidróxido de potasio. Tras añadir todos los demás componentes, la mezcla se agitó durante 2 h. Después de 2 h, la sustancia altamente viscosa se analizó por el procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe a continuación.

10

Tabla 1

Retardador	Ácido glioxílico [g]	Melamina [g]	Ácido sulfanílico [g]	Urea [g]	Poliacrilamida	Carbonato de guanidinio [g]	pH inicial	Proc. sintético.	Peso molecular [g/mol]	Temp [°C]
1	18,52	-	-	10,0	-	-	3,8	A	2300	75
2	13,64	10,50	7,35	5,0	-	-	4	B	7000	75
3	14,81	-	-	10,0	-	-	5	B	1500	75
4	14,81	-	-	10,0	-	-	3,7	B	1000	75
5	12,34	-	-	10,0	-	-	3,8	B	7000	75
6	14,81	-	-	10,0	-	-	3,8	B	6000	25
7	14,81	-	-	10,0	-	-	5	B	6100	25
8	14,81	-	-	10,0	-	-	6	B	6300	25
9	14,81	-	-	10,0	-	-	7	B	6500	25
10	5,49	-	-	-	-	10,0	3,6	B	750	25
11	5,49	-	-	-	-	10,0	0	B	3000	25
12	12,34	-	-	10,0	-	-	5	B	3100	25
13	10,43	-	-	-	10,0	-	7	C	19000	25

Estos condensados de amina-ácido glioxílico se probaron en un mortero según la norma DIN EN 1015.

El mortero de cemento fue compuesto con una relación arena/cemento de $s/c=2$ (CEM I 52,5 N). La arena era una mezcla de 70 % de arena normal y 30 % de arena de cuarzo. La relación peso agua/cemento era de 0,42. La cantidad de aditivos añadidos se resume en la tabla 2. La dosificación del dispersante se ajustó para conseguir una dispersión de 24 ± 1 cm. La dispersión se determinó utilizando un cono de Haegeman. Inmediatamente después de la mezcla se llena completamente el cono aplicando 15 golpes después de levantar el cono, y se mide la dispersión del mortero.

El mortero de cemento se preparó en una mezcladora RILEM de 5L. La mezcladora se cargó con cemento y arena. A continuación, se inició la mezcla a baja velocidad (140 rpm). Después de 30 s de mezclado, se añadieron uniformemente a la mezcla el agua y los aditivos allí disueltos. A continuación, se aumentó la velocidad de mezcla (285 rpm) y se continuó durante 90 s.

El "tiempo hasta la propagación < 22 cm" se determinó como sigue: Dado que en los sistemas de cemento retardado, el fraguado y la pérdida de fluidez están estrechamente relacionados, se determinó un tiempo de fraguado inicial con un aparato Vicat según la norma DIN EN 196-3. La prueba de dispersión se inició 15 minutos antes del tiempo de fraguado inicial predeterminado y se repitió cada 10 minutos hasta que la dispersión fuera < 22 cm. Durante los 20 minutos iniciales, la prueba de dispersión se repitió cada 5 minutos.

Los resultados de las pruebas de mortero se resumen en las tablas 2 y 2.1. La Tabla 2 muestra los efectos sinérgicos de los componentes a) y b) en ausencia de c).

Tabla 2

No.	Dispersante [% bwoc]		Componente retardador (a) [% bwoc]		Componente retardador (b) [% bwoc]	
33*	1	0,125	-	-	Almidón modificado	0,05
34*	1	0,135	-	-	Gluconato de sodio	0,05
35*	1	0,255	-	-	-	-
50*	1	0,29	7	0,19	-	-
44*	1	0,29	-	-	Carbonato de sodio	0,19
45*	1	0,29	-	-	Carbonato de propileno	0,19
41	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19
51	1	0,07	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19

* Denota un ejemplo comparativo.

Tabla 2.1

Exp. No.	Tiempo hasta la propagación < 22 cm [min]	Fraguado final [min]	resistencia de 4 h [MPa]	resistencia de 24 h [MPa]
33*	10	305	nm	19,1
34*	10	347	nm	20,3
35*	10	347	nm	20,4
50*	10	312	nm	9
44*	10	314	nm	5,5
45*	10	301	nm	5,5
41	15	54	1,0	18,1
51	30	100	1,0	4,5

* indica un ejemplo comparativo.
nm indica que los datos no eran medibles (demasiado pequeños).

Este conjunto de experimentos muestra que sólo la combinación del componente a) y el componente b) (41 y 51) muestra un tiempo abierto suficiente combinado con una resistencia medible después de 4 h y un aumento significativo de la resistencia a las 24 h.

El componente a) (50*) y el componente b) (44*, 45*) por sí solos no dan ninguna resistencia medible después de 4 h y reducen enormemente la resistencia de 24 h en comparación con los ejemplos de acuerdo con la invención (41 y 51).

La Tabla 3 muestra el efecto sinérgico de los componentes (a),(b) y (c).

5

Tabla 3

No.	Dispersante [% bwoc]		Componente retardador (a) [% bwoc]		Componente retardador (b) [% bwoc]		Componente (c) [% bwoc]	
51	1	0,07	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	-	-
10	1	0,07	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
52*	1	0,29	7	0,19	-	-	PMMA	0,125
36*	1	0,29	-	-	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
37*	1	0,29	-	-	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
39	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	Gluconato de sodio	0,125
40	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	Tartrato de sodio	0,125
1	1	0,07	1	0,19	Carbonato de propileno	0,25	Cublen P50	0,125
41	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	-	-
8*	1	0,07	6	0,19	Ácido cítrico	0,19	PMAA	0,125

Tabla 3.1

Exp. No.	Tiempo hasta la propagación < 22 cm [min]	Fraguado final [min]	resistencia de 4 h [MPa]	resistencia de 24 h [MPa]
51	30	100	1	4,5
10	113	163	2,1	7,6
52*	30	360	nm	2
36*	10	83	nm	19,6
37*	10	352	nm	20,1
39	210	398	1,0	6,0
40	60	78	4	12,0
1	140	145	0,5	5,3
41	15	54	1,0	18,1
8*	10	19	2	4,6

10 Este conjunto de experimentos muestra que la adición del componente c) a una mezcla del componente a) y b) (ejemplos 10, 39, 40, 1) aumenta fuertemente el tiempo de apertura bajo la conservación de la fuerza de 4 h. Si falta uno de a) o b), no se puede medir la resistencia de 4 h (ejemplos comparativos 52*, 36* y 37*).

Las tablas 4 y 4.1 muestran el rendimiento de diferentes componentes del retardador a) en presencia de b) y c).

Tabla 4

No.	Dispersante [% bwoc]		Comp. Retardador (a) [% bwoc]		Comp. Retardador (b) [% bwoc]		Componente (c) [% bwoc]	
2	1	0,07	1	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
3	1	0,07	2	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
4	1	0,07	3	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
5	1	0,07	4	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
6	1	0,07	5	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
9	1	0,07	6	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
10	1	0,07	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
23	1	0,07	10	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
24	1	0,07	11	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
25	1	0,07	12	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
42	1	0,14	13	0,3	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125

Tabla 4.1

Exp. No.	Tiempo hasta la propagación < 22 cm [min]	Fraguado final [min]	resistencia de 4 h [MPa]	resistencia de 24 h [MPa]
2	100	155	0,7	6,3
3	109	155	0,7	3,9
4	98	134	0,6	5,2
5	103	125	0,7	5,5
6	110	139	0,8	3,0
9	108	142	0,7	8,4
10	113	163	2,1	7,6
23	100	120	2,5	15,8
24	71	117	2,4	16,0
25	130	173	0,8	8,3
42	60	135	1,8	14,0

5 Se puede observar que el tiempo de apertura así como los valores de resistencia a las 4 h son en todo momento buenos.

Las tablas 5 y 5.1 muestran la influencia de la fuente de carbonato.

Tabla 5

No.	Dispersante [% bwoc]		Comp. retardador(a) [% bwoc]		Comp. Retardador (b) [% bwoc]		Componente (c) [% bwoc]	
10	1	0,07	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
11	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
12	1	0,07	7	0,47	Carbonato de magnesio	0,03	PMAA	0,125
13	1	0,07	7	0,30	Carbonato de sodio	0,30	PMAA	0,125
14	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,30	PMAA	0,125
15	1	0,055	7	0,19	Carbonato de sodio	0,30	PMAA	0,125
16	1	0,045	7	0,19	Carbonato de sodio	0,30	PMAA	0,125
17	1	0,07	7	0,30	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
18	1	0,07	7	0,47	Carbonato de magnesio	0,03	PMAA	0,125
19	1	0,07	7	0,47	Carbonato de magnesio	0,03	PMAA	0,125
20	1	0,07	7	0,475	Carbonato de magnesio	0,025	PMAA	0,125
21	1	0,07	7	0,44	Carbonato de magnesio	0,06	PMAA	0,125
22	1	0,07	7	0,88	Carbonato de magnesio	0,12	PMAA	0,125
27	1	0,07	7	0,30	Carbonato de propileno	0,30	PMAA	0,125
28	1	0,07	7	0,40	Carbonato de propileno	0,40	PMAA	0,125
29	1	0,07	7	0,50	Carbonato de propileno	0,50	PMAA	0,125
30	3	0,25	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
31	2	0,08	7	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
32			7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,350
36*	1	0,29	-	-	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
37*	1	0,29	-	-	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
38	1	0,07	1	0,25	Borato de sodio	0,25	PMAA	0,125
39	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	Gluconato de sodio	0,125
40	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	Tartrato de sodio	0,125

(continuación)

No.	Dispersante [% bwoc]		Comp. retardador(a) [% bwoc]		Comp. Retardador (b) [% bwoc]		Componente (c) [% bwoc]	
41	1	0,07	1	0,19	Carbonato de sodio	0,19	-	-
2	1	0,07	1	0,19	Carbonato de propileno	0,19	PMAA	0,125
53*	1	0,07	7	0,19	Carbonato de calcio	0,19	PMAA	0,125

Tabla 5.1

Exp No	Tiempo hasta la propagación < 22 cm [min]	Fraguado final [min]	resistencia de 4 h [MPa]	resistencia de 24 h [MPa]
10	113	163	2,1	7,6
11	40	54	2	14,5
12	40	55	0,7	9,3
13	120	171	3	15,7
14	90	117	1,5	16,7
15	50	71	1,6	16,8
16	50	69	2,5	16,5
17	60	108	1,6	16,2
18	55	65	0,6	10,9
19	46	54	0,6	9,3
20	67	81	0,6	10,0
21	41	50	0,6	9,7
22	98	118	2,31	13,3
27	121	172	2,5	6,8
28	134	197	1,2	5,2
29	142	201	1,0	4,6
30	101	122	0,8	4,7
31	95	117	1,8	16,1
32	120	210	0,6	4,0
36*	10	83	nm	19,6
37*	10	352	nm	20,1
38	50	72	0,7	11,6
39	210	398	1,0	6,0
40	60	78	4	12,0
41	15	54	1,0	18,1
2	100	155	0,7	6,3
53*	No ajustable	>1d	0	0

5 Este conjunto de experimentos muestra la amplia aplicabilidad de los carbonatos inorgánicos.

La Tabla 6 muestra la influencia del pH en el rendimiento de las composiciones de control establecidas. El pH se ajustó con H₂SO₄.

Tabla 6

No	pH	Dispersante [% bwoc]		Componente retardador (a) [% bwoc]		Componente retardador (b) [% bwoc]		Componente (c) [% bwoc]	
11	11,2	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
46	6	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
47	7	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125
48	8	1	0,07	7	0,19	Carbonato de sodio	0,19	PMAA	0,125

Tabla 6.1

Exp. No.	Tiempo hasta la propagación < 22 cm [min]	Fraguado final [min]	resistencia de 4 h [MPa]	resistencia de 24 h [MPa]
11	40	54	2	14,5
46	10	45	nm	2,8
47	30	48	0,4	4
48	35	52	0,7	7,1

- 5 Este conjunto de experimentos muestra la importancia del pH de la formulación en el rendimiento en el mortero. El rendimiento aumenta con un pH más alto. Para el ejemplo 46 se supone que a un pH tan bajo como 6, el carbonato no es más estable y el carbonato puede haber desaparecido parcialmente de la composición en forma de dióxido de carbono. nm= no medible (por debajo del límite de detección)

- 10 Los ejemplos inventivos de acuerdo con las tablas 1 a 6 exhiben un tiempo bastante alto hasta la propagación < 22 cm que es indicativo de un tiempo abierto prolongado. Los ejemplos comparativos 8*, y 33* a 37* que carecen de una fuente de borato o carbonato (ejemplo 8*) o del condensados de amina-ácido glioxílico (ejemplos 33* a 37*) muestran un tiempo insuficiente hasta la dispersión < 22 cm.

- 15 El mortero de cemento se preparó en una mezcladora RILEM de 5L. La mezcladora se cargó con cemento, áridos y arena. A continuación, se inició la mezcla a baja velocidad (140 rpm). Tras 30 s de mezclado, se añadieron uniformemente a la mezcla el agua y los aditivos allí disueltos. A continuación se aumentó la velocidad de mezcla (285 rpm) y se continuó durante 90 s.

El asentamiento se determinó utilizando un cono con una altura de 15 cm y un diámetro interno en la parte superior de 5 cm y 10 cm en la parte inferior. El cono se llenó por completo inmediatamente después de la mezcla, se levantó el cono y se midió el asentamiento del mortero.

20

Tabla 7

Rellenos Calcit MS-12 Pa.1	134,43 g
CEM I 42,5R Karlstadt	1075,44 g
Cuarzo 0,1/0,3	250,22 g
Quarz 0,3/1	200,17 g
Arena 0/4	2175,13 g
Grava triturada 2/5	565,00 g

En otro experimento se demuestra la influencia del sulfato de calcio (tablas 8 y 8,1).

Tabla 8

Dispersante 1	Retardador 7	NaHCO ₃	Na-Gluconate	Anhídrido (CaSO ₄)
0,16	-	-	-	-
0,10 %	0,30 %	0,475 %	0,10 %	-
0,1	0,3	0,475 %	0,10 %	10 %

Tabla 8.1

Asentamiento [cm]			Resistencia a la compresión [MPa]		
5 minutos	30 minutos	45 minutos	2h	5h	24 h
12,2	8,1	7,5	0	0	25,2
11,6	10,8	10,5	2,1	2,3	7,2
11,6	12	7,5	4,5	5,0	14,0

5 Este conjunto de experimentos muestra la influencia de cantidades adicionales de una fuente de sulfato. El perfil de resistencia muy temprano mejora entre 2 y 3 MPa a las 2 h y 5 h respectivamente. La fuerza de 24 se mejora en un 100 %.

10 El efecto de la composición de aditivos inventada en la composición de materiales de construcción a base de aglutinante hidráulico latente se demuestra en un experimento de mortero con la siguiente receta (tabla 9). La escoria granulada de alto horno (GGBFS) se utiliza como aglutinante hidráulico latente. Las cenizas volantes se añaden como componente del ligante puzolánico y el activador alcalino (mezcla de NaOH y Na₂SiO₃) se añade como acelerador de endurecimiento típico de los ligantes no hidráulicos. El activador alcalino (solución de NaOH y Na₂SiO₃) se disuelve en el agua de mezcla.

Tabla 9

GGBFS	480 g
Cenizas volantes (clase F)	120 g
Normsand	1350 g
NaOH (solución al 20 % en peso)	3 g
Na ₂ SiO ₃	1,5 g
Agua	260 g

15 El mortero se preparó en una mezcladora RILEM de 5L. La mezcladora se cargó con los componentes del aglutinante en polvo y la arena. A continuación, se inició la mezcla a baja velocidad (140 rpm). Tras 30 s de mezclado, se añadieron uniformemente a la mezcla el agua y el activador alcalino y los aditivos allí disueltos. A continuación, se aumentó la velocidad de mezcla (285 rpm) y se continuó durante 90 s.

20 La dispersión se determinó utilizando un cono de Haegeman. El cono se llena completamente aplicando 15 golpes inmediatamente después de levantar el cono y se mide la dispersión del mortero (tabla 9.1).

Tabla 9.1

Retardador 7 (% bwoGGBFS)	Na ₂ CO ₃ (% bwoGGBFS)	Dispersión después de 5 minutos (cm)	Dispersión después de 30 minutos (cm)
0	5,42	19	17
5,42	0	18	17
1,25	4,17	22	22

25 Existe un claro efecto sinérgico entre el componente A (retardador 7) y el componente B (carbonato de sodio), tal como se reivindica en la invención, sobre la retención de la fluidez de la composición de materiales de construcción basada en el aglutinante hidráulico latente.

REIVINDICACIONES

1. Composición de control de fraguado para sistemas cementantosos que comprende
 - a) un condensado de amina-ácido glioxílico,
 - b) al menos una de (i) una fuente de borato y (ii) una fuente de carbonato, donde la fuente de carbonato se selecciona entre carbonatos inorgánicos con una solubilidad acuosa de 0,1 gL⁻¹ o más, y carbonatos orgánicos.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de control de fraguado es un sistema acuoso y tiene un pH superior o igual a 6,5 o la composición de control de fraguado es un polvo y desarrolla un pH superior o igual a 6,5 cuando se forma un sistema acuoso a partir del polvo añadiendo agua al polvo.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el condensado de amina-ácido glioxílico se selecciona entre un condensado de melamina-ácido glioxílico, un condensado de urea-ácido glioxílico, un condensado de melamina-urea-ácido glioxílico y un condensado de poliacrilamida-ácido glioxílico.
4. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el carbonato inorgánico que tiene una solubilidad acuosa de 0,1 gL⁻¹ o más se selecciona entre carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de litio y carbonato de magnesio.
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el carbonato orgánico se selecciona entre el carbonato de etileno y el carbonato de propileno.
6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fuente de borato se selecciona entre el bórax, el ácido bórico y el tetraborato de sodio.
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un componente seleccionado de
 - ácidos policarboxílicos o sales de los mismos cuyo número miliequivalente de grupos carboxilo es de 5,00 meq/g o superior, preferentemente de 5,00 a 15,00 meq/g, suponiendo que todos los grupos carboxilo estén en forma no neutralizada;
 - fosfonatos que comprenden dos o tres grupos fosfonato y ningún grupo carboxilo y
 - ácidos α -hidroxicarboxílicos o sus sales.
8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el ácido policarboxílico se selecciona de ácidos fosfonoalquilos carboxílicos, ácidos amino carboxílicos y ácidos carboxílicos poliméricos.
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un dispersante.
10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el dispersante se selecciona del grupo de
 - polímeros en peine que tienen un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos de anclaje de cemento colgantes y cadenas laterales de poliéter,
 - polímeros en peine no iónicos que tienen un esqueleto que contiene carbono al que se unen grupos hidrolizables colgantes y cadenas laterales de poliéter, los grupos hidrolizables al hidrolizarse liberan grupos de anclaje de cemento,
 - condensados de melamina-formaldehído sulfonados,
 - lignosulfonatos,
 - condensados sulfonados de cetona-formaldehído,
 - condensados sulfonados de naftalina-formaldehído,
 - dispersantes que contienen fosfonatos, preferentemente los dispersantes que contienen fosfonatos comprenden al menos una unidad de polialquilenglicol,
 - (co)polímeros catiónicos y
 - mezclas de los mismos.
11. Composición de material de construcción que comprende al menos un aglutinante hidráulico y/o un aglutinante hidráulico latente y una composición de control de fraguado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Composición de material de construcción de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el aglutinante hidráulico se selecciona entre el cemento Portland, el cemento de aluminato de calcio y el cemento de sulfoaluminato.
13. Composición de material de construcción de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el aglutinante hidráulico latente es escoria de alto horno.
14. Composición de material de construcción de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en la que se incluye un aglutinante hidráulico y el porcentaje en peso de sulfato con respecto al peso de clinker es de 4 a 14 % en peso.

15. El uso de una composición de control de fraguado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para prolongar el tiempo abierto de las composiciones acuosas que contienen al menos un aglutinante hidráulico y/o un aglutinante hidráulico latente.