

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 610**

51 Int. Cl.:

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 22/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2017 PCT/EP2017/064175**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17212045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2017 E 17727936 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3468934**

54 Título: **Composiciones químicas de construcción que comprenden un aducto de bisulfito de ácido glioxílico**

30 Prioridad:

09.06.2016 EP 16173719

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GAEDT, TORBEN;
DENGLER, JOACHIM;
MAZANEC, OLIVER;
HESSE, CHRISTOPH y
SEUFERT, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 813 610 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

Composiciones químicas de construcción que comprenden un aducto de bisulfito de ácido glioxílico

La presente invención se refiere a composiciones químicas de construcción que comprenden un aducto de bisulfito de ácido glioxílico, y al uso de las composiciones químicas de construcción.

5 Los sistemas aglutinantes ternarios que contienen Cemento Portland Común (OPC), cemento de aluminato de calcio y aglutinantes a base de calcio son usados frecuentemente, por ejemplo, en solados autonivelantes (SLU), y son descritos en "Lamberet S., 2004, Durability of ternary binder systems based on Portland Cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate, These École polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, n° 3151 (2005)" y "Zurbriggen, R.; Bühler, E.; Lang, J. (2006). Mixed-binder based self-levelling flooring compounds: Critical formulations - the reason for typical damages. 16. Ibausil Weimar".

10 Los sistemas aglutinantes binarios, que contienen Cemento Portland Común (OPC) y aglutinantes a base de sulfato de calcio son descritos, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos 5.685.903 en aplicaciones para solados para suelos, materiales para emparchado de suelos y carreteras y placas de fibra. Los materiales de construcción contienen de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 75% en peso de beta-hemihidratado de sulfato de calcio, aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso de un cemento, humo de sílice, agregado pozzolánico y como un retardante de fraguado, un material a base de proteínas.

15 La Patente de los Estados Unidos 4.661.159 desvela solados cementicios para suelos que incluyen yeso beta (45 a 55% en peso), yeso alfa (20 a 30% en peso), cemento Portland (aproximadamente 20% en peso) y ceniza volátil (aproximadamente 5% en peso), en cada caso los porcentajes en peso son presentados como valores referidos al peso seco total de la composición. Es desvelado el citrato de sodio como retardador de fraguado. Las composiciones son consideradas de fraguado rápido, no combustibles, no permeables al agua y fáciles de trabajar.

20 La Patente de los Estados Unidos 7.338.990 B2 desvela una mezcla para preparar una suspensión que es hidratada para formar un cemento de yeso exterior, que comprende 30 a 70% en peso de cemento hidráulico, 30 a 70% en peso de yeso calcinado y 0,05 a 2,5% en peso de dispersante de policarbonato, en el que el dispersante es basado en éteres de oxialquilenglicol-alkilo y derivados de ácido dicarboxílico insaturado. Las mezclas permiten la producción mejorada de artículos moldeados debido a la reducida expansión del material fundido y al mismo tiempo la mejorada resistencia mecánica.

25 El documento US 6.827.776 desvela un procedimiento de aceleración del tiempo de fraguado de una mezcla de cemento hidráulico con una suspensión aceleradora que tiene un pH alcalino. La suspensión comprende un agente de balanceo de pH tal como un hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo o una sal de un ácido hidroxycarboxílico tal como ácido cítrico, ácido málico, ácido glicólico o ácido glioxílico.

30 El documento WO 00/23395 desvela un procedimiento de preparación de un mortero aireado permeable por mezclado del material mortero que contiene un cemento de endurecimiento rápido con una espuma. El material puede contener un retardante de fraguado convencional tal como ácido cítrico, ácido glucónico, ácido tartárico, ácido málico, y sus sales, carbonato de sodio, carbonato de potasio o bicarbonato de sodio.

35 El documento JP S546013A describe composiciones de cemento que comprenden un aducto de glioxal con sulfito ácido de sodio, un compuesto de calcio y una emulsión seleccionada de emulsión de asfalto, látex de caucho y una emulsión de resina. El aducto aumenta la vida en el recipiente y la resistencia a la compresión de la composición.

40 El documento FR 2471 955 A1 desvela un procedimiento de aceleración del fraguado y el endurecimiento del cemento sin pérdida de las propiedades mecánicas por incorporación de un agente reductor como agente acelerador de fraguado y endurecimiento tal como bisulfito y/o un aldehído seleccionado de formaldehído, glioxal y homólogos de éstos.

45 El documento EP 413 843 A1 desvela el uso del aducto de bisulfito de sodio de glioxal para la síntesis de derivados de ditiolano.

50 Los morteros secos de la técnica anterior basados en hemihidratado de sulfato de calcio, los cementos que contienen anhidrita o aluminato con frecuencia tienen la desventaja de que no son satisfactorios con relación a la fluidez y al desarrollo de resistencia a la compresión, encogimiento y resistencia final. Dependiendo del aglutinante inorgánico usado una formación de yeso de aparición rápida (en el caso del hemihidratado de sulfato de calcio o anhidrita como aglutinante) o una reacción de aluminato rápido (en el caso del cemento que contiene aluminato) resulta en un tiempo abierto reducido del mortero y, por consiguiente, procesabilidad aceptable. Como consecuencia, tienen que ser agregados retardantes para la hidratación de las fases anhidras del aglutinante inorgánico. Los retardantes de acuerdo con la técnica anterior tienen la desventaja de que una procesabilidad mejorada del mortero que está influenciada por la dosificación del retardador, está conectada con un reducido desarrollo de resistencia dentro de 1-2 días.

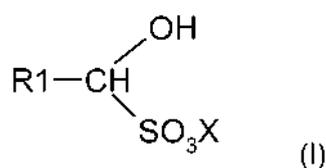
Por lo tanto, el problema subyacente a la invención era proporcionar una composición química de construcción que

5 resolviera los problemas de la técnica anterior. En particular, las composiciones deben permitir un tiempo abierto suficiente (tiempo hasta el fraguado inicial), una buena procesabilidad (capacidad de trabajo) durante el tiempo abierto (por ejemplo medido por el comportamiento de flujo del mortero) y fraguado rápido. De manera adicional, la composición debe permitir una mejorada resistencia a la compresión después de 24 horas comparado con el uso de retardantes convencionales. En particular, la composición química de construcción debe tener un perfil de propiedad bien equilibrado.

El problema es resuelto al proporcionar composiciones químicas de construcción que comprenden un aducto de bisulfito de ácido glioxílico o una sal o sal mixta de los mismos. La invención, por lo tanto, se refiere a una composición química de construcción que comprende dicho aducto de bisulfito y un aglutinante inorgánico (anhidro).

10 La invención se refiere, además, al uso de dicha composición para la modificación del endurecimiento del aglutinante inorgánico que contiene formulaciones de material para la construcción y/o para producir productos para la construcción.

El aducto de bisulfito tiene la fórmula (I)



15 en el que

R¹ es -COOX; y

X es seleccionado de manera independiente de H o un equivalente catiónico K_a en el que K es seleccionado de un catión de metal alcalino, metal alcalino térreo, cinc, cobre, hierro, aluminio, amonio o fosfonio, o sus mezclas y a es 1/n en la que n es la valencia del catión.

20 Si X es un equivalente catiónico, el compuesto resultante es una sal que también incluye sales mixtas. En una realización adicional, la sal es seleccionada de una a sal de metal alcalino, metal alcalino térreo, cinc, cobre, hierro, aluminio, amonio o fosfonio, preferentemente de una sal de metal alcalino tal como sal de sodio o potasio.

Los aductos de bisulfito se encuentran comercialmente disponibles o pueden ser preparadas por procedimientos convencionales que son conocidos para la persona con experiencia.

25 En una realización, la relación en peso de aglutinante inorgánico a aducto de bisulfito es seleccionada de uno de los siguientes intervalos 10:1 a 10.000:1, 10:1 a 2.000:1, 10:1 a 1.000:1, 20:1 a 1.000:1, y 40:1 a 500:1.

En una realización adicional, la relación en peso de aglutinante inorgánico a aducto de bisulfito está en el intervalo de 1:10 a 1:10.000, preferentemente 1:1 a 10:1.000.

30 En otra realización, el aglutinante inorgánico es seleccionado de un aglutinante hidráulico o un aglutinante a base de sulfato de calcio.

En una realización, el aglutinante inorgánico es seleccionado de sulfato de calcio dihidratado, hemihidratado de sulfato de calcio, cemento que contiene anhidrita y/o aluminato.

35 El cemento que contiene aluminato aquí significa que el cemento contiene fases de aluminato tales como aluminato de tricalcio (C₃A), aluminato de monocalcio (CA), ferrato de tetra aluminato (C₄AF), heptaaluminato de dodecalcio (C₁₂A₇), yeelimita (C₄A₃S), etc. La cantidad de alúmina (en forma de Al₂O₃) es > 1% en peso de la masa total del cemento que contiene aluminato según lo determinado por medio de fluorescencia con rayos X (XRF).

40 En otra realización, el cemento que contiene aluminato es seleccionado de cemento CEM y cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato y mezclas de los mismos. El cemento CEM es un cemento de acuerdo con la clasificación CEM como se establece en la norma DIN EN 197-1. Un cemento preferente es el cemento Portland común (OPC) de acuerdo con la norma DIN EN 197-1 que indistintamente puede contener sulfato de calcio (<7% en peso) o es esencialmente libre de sulfato de calcio (<1% en peso). Otro cemento preferente es el cemento de sulfoaluminato (cemento de sulfoaluminato de calcio, CSA) o cemento de alta alúmina (HAC) de acuerdo con la norma DIN EN 14647 o una mezcla de cemento Portland común y cemento de aluminato, en particular una mezcla de cemento Portland común y cemento de alta alúmina o una mezcla de cemento Portland común y cemento de sulfoaluminato o una mezcla de cemento Portland, cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato.

45 De manera sorprendente, ha sido descubierto que el aducto de bisulfito de acuerdo con la fórmula (I) es útil para

modificar la hidratación de los aglutinantes inorgánicos anhidros que resultan en la formación de fases de hidrato conectadas con el endurecimiento de los aglutinantes inorgánicos. En el caso del hemihidratado de sulfato de calcio y anhidrita la formación de yeso está influenciada por el aditivo de acuerdo con la fórmula (I). En el caso de cementos que contienen aluminato, el aditivo de acuerdo con la fórmula (I) influye en la reacción de aluminato. La reacción de aluminato significa la hidratación de las fases de escoria tal como, por ejemplo, aluminato de tricalcio (C_3A), aluminato de monocalcio (CA), ferrato de tetra aluminato (C_4AF), heptaaluminato de dodecalcio ($C_{12}A_7$), yeelimita (C_4A_3S) bajo la formación de hidratos de aluminato de calcio. Las reacciones de hidratación son descritas en Lea's Chemistry of Cement and Concrete (4th edition), 2007 on pages 241-274 (hydration of Portland cement) and 722-735 (hydration of calcium aluminate cement). La reacción de hidratación de las fases de escoria que contienen aluminato es retardada, lo que requiere evitar un fraguado demasiado rápido del mortero y de las pastas de hormigón y asegurar un tiempo abierto suficiente que permita el procesamiento de las pastas según se desee.

En una realización adicional, el aglutinante inorgánico es un aglutinante a base de sulfato de calcio. En una realización adicional, el aglutinante a base de sulfato de calcio es seleccionado de grupo que consiste en yeso, anhidrita, α - y β -hemihidratado, es decir α -basanita y β -basanita, o sus mezclas. Preferentemente, el aglutinante a base de sulfato de calcio es una α -basanita y/o β -basanita.

En una realización, en la que las composiciones químicas de construcción contienen un cemento que contiene aluminato, las composiciones pueden, adicionalmente, contener al menos un sulfato de calcio que es seleccionado del grupo que consiste en sulfato de calcio dihidratado, anhidrita, α - y β -hemihidratado, es decir α -basanita y β -basanita, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el sulfato de calcio es α -basanita y/o β -basanita. En general, el sulfato de calcio está comprendido en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso del cemento que contiene aluminato.

En una realización, las composiciones químicas de construcción adicionalmente contienen al menos un sulfato de metal alcalino como sulfato de potasio o sulfato de sodio, en particular en caso de que el aglutinante orgánico sea sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita.

En una realización adicional, el aglutinante inorgánico comprende una mezcla de al menos un cemento que contiene aluminato y al menos un aglutinante a base de sulfato de calcio.

En otra realización, las composiciones químicas de construcción adicionalmente contienen al menos un aditivo. La relación en peso de aducto de bisulfito y aditivo está, en general, en el intervalo de 10.000:1 a 1:10.000, preferentemente 5.000:1 a 1:5.000, en particular 1.000:1 a 1:1.000.

Preferentemente, el aditivo es seleccionado de al menos uno de los aditivos que son detallados a continuación.

Las composiciones químicas de construcción pueden contener al menos un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalino térreo, en particular carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y/o un carbonato mixto de calcio y magnesio ($CaMg(CO_3)_2$). Especialmente, los carbonatos de metal alcalino térreo pueden estar presentes en la forma amorfa por rayos X. El carbonato, en general, está comprendido en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso del aglutinante inorgánico.

Las composiciones químicas de construcción también pueden contener aglutinantes hidráulicos latentes. Para los fines de la presente invención, un "aglutinante hidráulico latente" es preferentemente un aglutinante en el que la relación molar es de $(CaO + MgO):SiO_2$ es de 0,8 a 2,5 y particularmente de 1,0 a 2,0. En términos generales, los aglutinantes hidráulicos latentes mencionados anteriormente pueden ser seleccionados de escoria industrial y/o sintética, en particular de escoria del horno de fundición, escoria fosforosa electrotérmica, escoria de acero y mezclas de los mismos, y los "aglutinantes pozzolánicos" pueden ser seleccionados generalmente de sílice amorfo, preferentemente sílice precipitado, sílice ahumado y microsílíce, vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, ceniza volátil, preferentemente ceniza volátil de carbón marrón y ceniza volátil de carbón duro, pozzolanos naturales tal como tosca volcánica, ceniza volcánica de Eifel y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas.

La escoria puede ser indistintamente escoria industrial, es decir, productos de desecho de procesos industriales, o bien escoria sintética. La última puede ser ventajosa porque la escoria industrial no está siempre disponible en calidad y cantidad consistentes.

La escoria del horno de fundición (BFS) es un producto de desecho del proceso del horno de vidrio. Otros materiales son escoria granulada de horno de fundición (GBFS) y escoria granulada molida de horno de fundición (GGBFS), que es escoria granulada fundida del horno que ha sido pulverizada finamente. La escoria granulada molida del horno de fundición varía en términos de finura de la molienda y la distribución del tamaño del grano, lo que dependerá del origen y del procedimiento de tratamiento, y la finura de molienda influye aquí en la reactividad. El valor de Blaine es usado como parámetro para la finura de molienda, y normalmente tiene un orden de magnitud de 200 a 1000 $m^2\ kg^{-1}$, preferentemente de 300 a 500 $m^2\ kg^{-1}$. La molienda más fina da reactividad más alta.

Para los fines de la presente invención, la expresión "escoria del horno de fundición" sin embargo, pretende comprender materiales que resultan de todos los niveles de tratamiento, molienda y calidad mencionados (es decir,

BFS, GBFS y GGBFS). La escoria del horno de fundición generalmente comprende de 30 a 45% en peso de CaO, aproximadamente 4 a 17% en peso de MgO, aproximadamente 30 a 45% en peso de SiO₂ y aproximadamente 5 a 15% en peso de Al₂O₃, normalmente aproximadamente 40% en peso de CaO, aproximadamente 10% en peso de MgO, aproximadamente 35% en peso de SiO₂ y aproximadamente 12% en peso de Al₂O₃.

- 5 La escoria electrotérmica es un producto de desecho de la producción de fósforo electrotérmico. Es menos reactivo que el desecho del horno de fundición y comprende aproximadamente 45% al 50% en peso de CaO, alrededor de 0,5% a 3% en peso de MgO, aproximadamente de 38% a 43% en peso de SiO₂, alrededor de 2% a 5% en peso de Al₂O₃ y alrededor de 0,2% a 3% en peso de Fe₂O₃, y también fluoruro y fosfato. La escoria de acero es un producto de desecho de varios procedimientos de producción de acero con composición variable en gran medida.
- 10 La sílice amorfa es preferentemente una sílice amorfa a los rayos X, es decir, una sílice para la cual el procedimiento de difracción del polvo no revela cristalinidad. El contenido de SiO₂ en el sílice amorfo de la invención es ventajosamente al menos 80% en peso, preferentemente al menos 90% en peso. La sílice precipitada es obtenida a escala industrial por medio de procedimientos de precipitación que comienzan con vidrio soluble. La sílice precipitada de algunos procedimientos de producción también es denominada gel de sílice.
- 15 La sílice ahumada es producida por medio de reacción de clorosilanos, por ejemplo tetracloruro de silicio, en una llama de hidrógeno/oxígeno. La sílice ahumada es un polvo de SiO₂ amorfo de diámetro de partículas de 5 a 50 nm con área específica de 50 a 600 m² g⁻¹.

- La microsílice es un producto secundario de la producción de silicio y la producción de ferrosilicona, y del mismo modo consiste principalmente en polvo de SiO₂ amorfo. Las partículas tienen diámetros del orden de magnitud de 0,1 mm. El área específica es del orden de magnitud de 15 a 30 m² g⁻¹.
- 20

- La ceniza volátil es producida, entre otros, durante la combustión de carbón en estaciones de energía. La ceniza volátil Clase C (ceniza volátil de carbón marrón) comprende, de acuerdo con la publicación WO 08/012438, aproximadamente 10% en peso de CaO, mientras que la ceniza volátil Clase F (ceniza volátil de carbón duro) comprende menos de 8% en peso, preferentemente menos del 4% en peso, y normalmente aproximadamente 2% en peso de CaO.
- 25

El metacaolín es producido cuando el caolín es deshidratado. Mientras que de 100 a 200°C el caolín libera agua físicamente unida, de 500 a 800°C tiene lugar una deshidratación, con colapso de la estructura de retículo y la formación de metacaolín (Al₂Si₂O₇). De esta manera, el metacaolín puro comprende aproximadamente 54% en peso de SiO₂ y aproximadamente del 46% en peso de Al₂O₃.

- 30 Para los fines de la presente invención, los aluminosilicatos son los compuestos reactivos mencionados con anterioridad a base de SiO₂ en conjunción con Al₂O₃ que puede endurecer en un entorno alcalino acuoso. Por supuesto no es esencial aquí que el silicio y el aluminio estén presentes en forma de óxido, como el caso a modo de ejemplo en Al₂Si₂O₇. Sin embargo, para los fines del análisis químico cuantitativo de aluminosilicatos es habitual declarar las porciones de silicio y aluminio en forma de óxido (es decir, como "SiO₂" y "Al₂O₃").
- 35 En una realización, el aglutinante hidráulico latente es seleccionado del grupo que consiste en escoria del horno de fundición, microsílice, metacaolín, aluminosilicatos, ceniza volátil y mezclas de los mismos.

El aglutinante hidráulico latente en general, está comprendido en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, en base al peso del cemento que contiene aluminato.

- 40 Preferentemente, las composiciones comprenden al menos un dispersante para el aglutinante inorgánico. En una realización, el dispersante es un dispersante polimérico, que tiene grupos aniónicos y/o anionogénicos y cadenas laterales de poliéter, que preferentemente comprenden cadenas laterales de polialquilenglicol. Los grupos aniónicos y/o anionogénicos y las cadenas laterales de poliéter están preferentemente unidas a la cadena principal del dispersante polimérico.

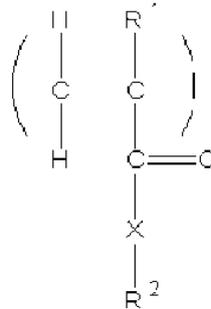
- 45 Los dispersantes son seleccionados, en este caso más preferentemente, del grupo de éteres de policarboxilato (PCE), sien el grupo aniónico en el caso de los PCE grupos carboxílicos y/o grupos carboxilato y policondensados fosforilados. Mucho más preferentes son los éteres de policarboxilato (PCE).

El PCE es preferentemente producido por copolimerización radical de un macromonómero de poliéter y un monómero ácido de un modo que al menos 45% en moles, preferentemente al menos 80% en moles de todas las unidades estructurales del copolímero son formadas por copolimerización del macromonómero de poliéter y el monómero ácido.

- 50 El término monómero ácido significa en particular un monómero que comprende grupos aniónicos y/o anionogénicos. El término macromonómero de poliéter significa en particular un monómero que comprende al menos dos grupos éter, preferentemente al menos dos grupos alquilenglicol.

El dispersante polimérico preferentemente comprende como grupo aniónico y/o anionogénico al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

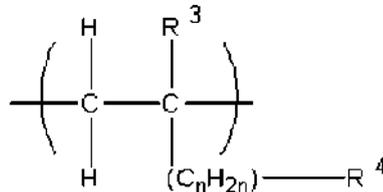
(Ia)



en las que

- 5 R¹ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R³;
 X es NH-(C_nH_{2n}) u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, o es un enlace químico, donde el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno está unido al grupo CO;
 R² es OM, PO₃M₂, u O-PO₃M₂; a condición de que X sea un enlace químico si R² es OM;
 R³ es PO₃M₂, u O-PO₃M₂;

(Ib)

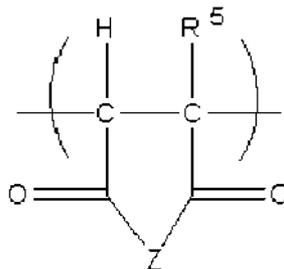


10

en las que

- R³ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado; n es 0, 1, 2, 3 o 4;
 R⁴ es PO₃M₂, o O-PO₃M₂;

(Ic)



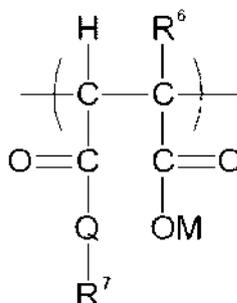
15 en las que

- R⁵ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Z es O, o NR⁷;

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

(Id)



en las que

5 R⁶ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

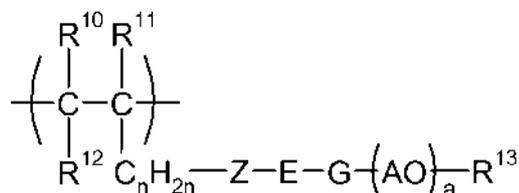
Q es NR⁷ u O;

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

en las que cada M en las fórmulas anteriores independientemente entre sí es H o un equivalente catiónico.

10 Preferentemente es una composición en la que el dispersante polimérico comprende como cadena lateral poliéter al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):

(IIa)



en las que

R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente entre sí son H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Z es O, o S;

15 E es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno;

G es O, NH o CO-NH; o

E y G en conjunto son un enlace químico;

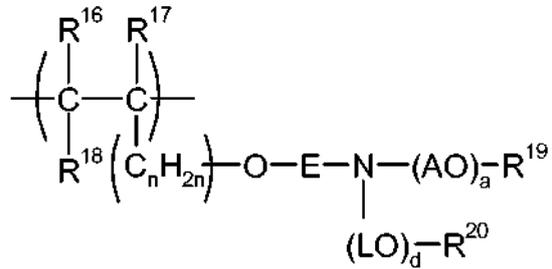
A es un alquileo no ramificado o ramificado con 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono o CH₂CH(C₆H₅);

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

a es un número entero de 2 a 350;

R¹³ es H, un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂ o COCH₃;

(IIb)



en las que

R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸

independientemente entre sí son H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

E

es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno; o es un enlace químico;

5

A

es un alquileo no ramificado o ramificado con 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono o CH₂CH(C₆H₅);

n

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

L

es C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o es CH₂CH(C₆H₅);

a

es un número entero de 2 a 350;

10

d

es un número entero de 1 a 350;

R¹⁹

es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

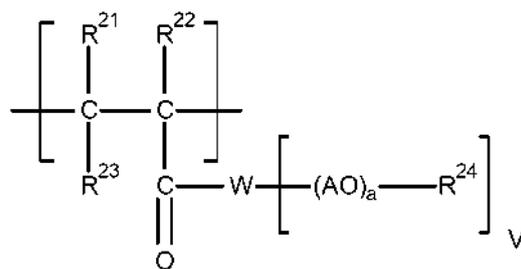
R²⁰

es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado; y

n

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

(IIc)



15 en la que

R²¹, R²² y R²³

independientemente entre sí son H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

W

es O, NR²⁵, o es N;

V

es 1 si W = O, o NR²⁵, y es 2 si W = N;

A

es un alquileo no ramificado o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono o CH₂CH(C₆H₅);

20

a

es un número entero de 2 a 350;

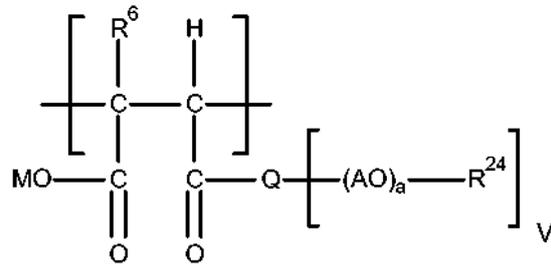
R²⁴

es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

R²⁵

es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

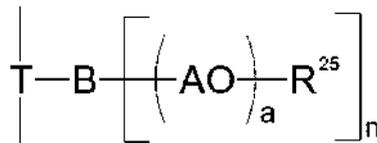
(II d)



en la que

- R^6 es H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no ramificado o ramificado;
- 5 Q es NR^{10} , N u O;
- V es 1 si $\text{W} = \text{O}$, o NR^{10} y es 2 si $\text{W} = \text{N}$;
- R^{10} es H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no ramificado o ramificado;
- A es un alquileo no ramificado o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$; y
 a es un número entero de 2 a 350.
- 10 En una realización, el dispersante polimérico es un producto de policondensación fosforilado que comprende las unidades estructurales (III) y (IV):

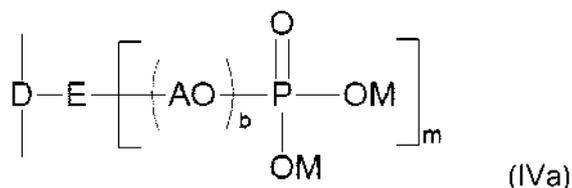
(III)



en las que

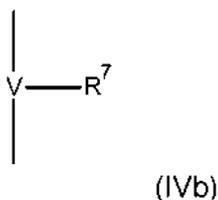
- 15 D es un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;
- n es 1 o 2;
- B es N, NH u O, a condición de que n es 2 si B es N y a condición de que n es 1 si B es NH u O;
- A es un alquileo no ramificado o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;
- 20 a es un número entero de 1 a 300;
- R^{25} es H, un radical alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, o radical heteroarilo que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;

en la que la unidad estructural (IV) es seleccionada de las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



en las que

- 5 D es un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos seleccionados de N, O y S;
- E es N, NH u O, a condición de que m es 2 si E es N y a condición de que m es 1 si E es NH u O;
- A es un alquileo no ramificado o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono o CH₂CH(C₆H₅);
- b es un número entero de 0 a 300;
- 10 M independientemente en cada aparición es H o un equivalente catiónico;



en la que

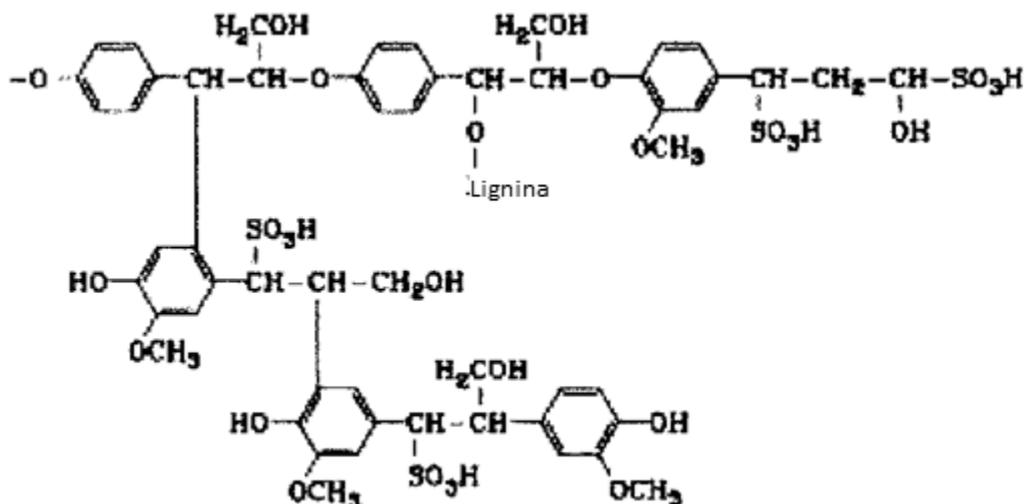
- V es un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido y está opcionalmente sustituido por 1 o dos radicales seleccionados de R⁸, OH, OR⁸, (CO)R⁸, COOM, COOR⁸, SO₃R⁸ y NO₂;
- 15 R⁷ es COOM, OCH₂COOM, SO₃M u OPO₃M₂;
- M es H o un equivalente catiónico; y
- R⁸ es alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo, fenil-alquilo C₁-C₄ o alquilfenilo C₁-C₄.

20 Los dispersantes poliméricos que comprenden las unidades estructurales (I) y (II) pueden ser preparados por procedimientos convencionales, por ejemplo, por polimerización de radicales libres. Por ejemplo, la preparación de dispersantes es, descrita en los documentos EP0894811, EP1851256, EP2463314 y EP0753488.

25 En una realización preferente, el dispersante es un polímero que comprende un ácido sulfónico y/o un grupo sulfonato. En una realización, el dispersante polimérico qu7e comprende ácidos sulfónicos y/o sulfonatos y es seleccionado del grupo que consiste en lignosulfonatos (LGS), condensados de sulfonato de formaldehído y melamina (MFS), condensados de ácido β-naftalenosulfónico (BNS), condensados sulfonados de cetona-formaldehído, y unidades que contienen grupo sulfo que comprenden copolímeros y/o unidades que contienen grupo sulfonato y/o unidades que contienen ácido carboxílico y/o carboxilato.

Los lignosulfonatos usados como dispersantes sulfonados poliméricos son productos, que son obtenidos como subproductos de la industria del papel. Dichos productos son descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A8, pages 586, 587. Comprenden unidades de la fórmula fuertemente simplificada e idealizada

5

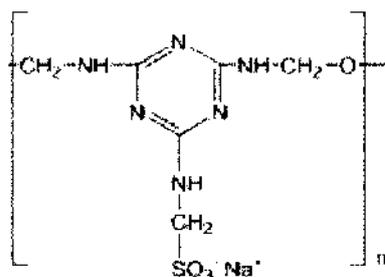


en la que n es normalmente 5 a 500. Los lignosulfonatos tienen normalmente pesos moleculares de entre 2.000 y 100.000 g/mol. Generalmente, están presentes en la forma de sus sales de sodio, calcio y/o magnesio. Los ejemplos de ligno-sulfonatos adecuados son los productos comercializados con el nombre comercial Borresperse de la empresa noruega Borregaard Ligno Tech.

10

Los condensados de melamina-formaldehído-sulfonato (también denominados resinas MFS) y su preparación son descritos por ejemplo en los documentos CA 2 172 004 A1, DE 44 11 797 A1, US 4,430,469, US 6,555,683 y CH 686 186, así como en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A2, page 131" y "Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2nd Ed., pages 411, 412". Los condensados de melamina-formaldehído-sulfonato comprenden unidades (fuertemente simplificadas e idealizadas) de la fórmula

15



Sulfito de formaldehído de melamina (PMS)

en la que m es normalmente un número de 10 a 300. El peso molecular está preferentemente en la región de 2.500 a 80.000 g/mol. Un ejemplo para los condensados de melamina-formaldehído-sulfonato son los productos comercializados por la empresa BASF Construction Solutions GmbH con el nombre comercial Melment®.

20

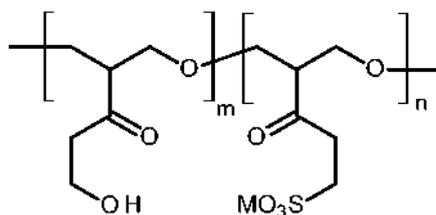
Además de las unidades de melamina sulfonadas los monómeros adicionales pueden ser co-condensados. En particular, la urea es adecuada. De manera adicional, las unidades formadoras aromáticas como ácido gálico, ácido aminobencensulfónico, ácido sufánílico, ácido fenol sulfónico, anilina, ácido benzoico de amonio, ácido dialcoxibencensulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido monosulfónico de piridina, ácido disulfónico de piridina, ácido piridin carboxílico y ácido piridin dicarboxílico pueden ser co-condensados en los condensados de melamina-formaldehído-sulfonato.

25

El formaldehído de cetona sulfonado es un producto en el cual es usada una mono o dicetona como componente de cetona. Preferentemente, la acetona, butanona, pentanona, hexanona o ciclohexanona son construidas en el polímero. Dichos condensados son conocidos y descritos por ejemplo en el documento WO 2009/103579. Son preferentes los condensados de formaldehído-acetona sulfonada. Comprenden normalmente unidades de la fórmula (de acuerdo con

30

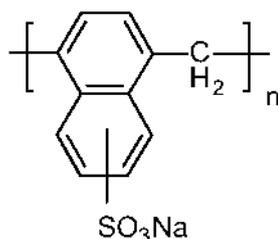
J. Plank et al., J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018 - 2024):



5 en la que m y n son normalmente un número entero de 10 a 250, M es un ion de metal alcalino, por ejemplo Na⁺, y la relación de m:n está generalmente en la región de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, en particular de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1:1,2. Los ejemplos para los condensados de formaldehído-acetona son productos que son comercializados por la empresa BASF Construction Solutions GmbH bajo el nombre comercial Melcret® K1L.

10 De manera adicional, las unidades formadoras aromáticas como ácido gálico, ácido aminobencensulfónico, ácido sufanílico, ácido fenol sulfónico, anilina, ácido benzoico de amonio, ácido dialcoxibencensulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido monosulfónico de piridina, ácido disulfónico de piridina, ácido piridin carboxílico y ácido piridin dicarboxílico pueden ser co-condensados.

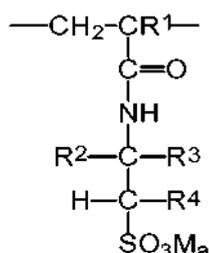
15 Los condensados de β-naftalina-formaldehído (BNS) son productos que son obtenidos por una sulfonación de naftalina seguido de una policondensación con formaldehído. Dichos productos son descritos, entre otros, en "Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2nd Ed., pages 411-413" y "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A8, pages 587, 588". Comprenden unidades de la fórmula



Normalmente el peso molecular (M_w) es de 1.000 a 50.000 g/mol.

20 Los ejemplos de condensados de p-naftalina-formaldehído adecuados son los productos comercializados por la empresa BASF Construction Solutions GmbH con la marca comercial Melcret® 500 L. De manera adicional, las unidades formadoras aromáticas como ácido gálico, ácido aminobencensulfónico, ácido sufanílico, ácido fenol sulfónico, anilina, ácido benzoico de amonio, ácido dialcoxibencensulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido monosulfónico de piridina, ácido disulfónico de piridina, ácido piridin carboxílico y ácido piridin dicarboxílico pueden ser co-condensados.

25 En una realización, el dispersante es un copolímero que comprende unidades que contienen un grupo sulfo y/o unidades que contienen un grupo sulfonato y unidades que contienen ácido carboxílico y/o grupo carboxilato. En una realización, las unidades que contienen grupo sulfo o sulfonato son unidades derivadas de ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico o son unidades estructurales que contienen ácido sulfónico de la fórmula



en la que

30 R¹ representa hidrógeno o metilo

R², R³ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C₁-C₆ recto o ramificado o arilo C₆-C₁₄,

M representa hidrógeno, un catión de metal, preferentemente un catión de metal monovalente o divalente, o un catión de amonio

a representa 1 o 1/valencia del catión, preferentemente 0 o 1.

5 Las unidades que contienen grupo sulfo preferentes son derivadas de monómeros seleccionados de ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, y ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfónico (AMPS) siendo AMPS particularmente preferente.

Las unidades que contienen ácido carboxílico o carboxilato son derivadas preferentemente de monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-etilacrílico, ácido vinil acético, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico y en particular ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 El copolímero que contiene grupo sulfo en general tiene un peso molecular M_w en el intervalo de 1000 a 50.000, preferentemente 1500 a 30.000, según se determina por cromatografía por permeación de gel acuoso.

En una realización, la relación molar de unidades que contienen grupo sulfo y unidades que contienen ácidos carboxílicos está, en general, en el intervalo de 5:1 a 1:5, preferentemente 4:1 a 1:4.

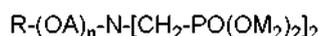
15 Preferentemente el (co)polímero que tiene grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilatos y grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato tiene una cadena polimérica principal de átomos de carbono y la relación de la suma del número de grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato y grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato al número de átomos de carbono en la cadena polimérica principal está en el intervalo de 0,1 a 0,6, preferentemente de 0,2 a 0,55. Preferentemente dicho (co)polímero puede ser obtenido de una (co)polimerización de radicales libres y los grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato son derivados de monómeros de ácido monocarboxílico.

20 Preferente es un (co)polímero, que puede ser obtenido de una (co)polimerización de radicales libres y los grupos ácido carboxílico y/o los grupos carboxilato son derivados de los monómeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y los grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato son derivados del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. Preferentemente el peso molecular promedio en peso M_w de los (co)polímero(s) es de 8.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 50.000 g/mol. La relación en peso del (co)polímero o de los (co)polímeros al hidrato de silicato de calcio es preferentemente de 1/100 a 4/1, más preferentemente 1/10 a 2/1, mucho más preferentemente de 1/5 a 1/1.

30 También es posible usar mezclas de los dispersantes mencionados con anterioridad, por ejemplo mezclas de lignosulfonatos (LGS), condensados de sulfonato de formaldehído y melamina (MFS), condensados de ácido β -naftalenosulfónico (BNS), copolímeros que comprenden unidades que contienen grupo sulfo y/o unidades que contienen grupo sulfonato y unidades que contienen grupo ácido carboxílico y/o carboxilato, condensados de formaldehído-cetona sulfonada, éteres de policarboxilato (PCE) y/o policondensados fosforilados. Una mezcla preferente comprende copolímeros que comprenden unidades que contienen un grupo sulfo y/o unidades que contienen un grupo sulfonato y unidades que contienen ácido carboxílico y/o grupo carboxilato y/o policondensados fosforilados.

35 En una realización, el dispersante es a) un copolímero no iónico para extender la procesabilidad a las composiciones químicas de construcción en la forma de una pasta (mezcla cementicia), en la que el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros: el Componente A que comprende un monómero de éster del ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementicia, en la que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementicia; y el
40 Componente B que comprende un éster del ácido carboxílico etilénicamente insaturado o monómero de éter de alqueniolo que comprende al menos un grupo lateral de oxialqueniolo C_{2-4} de 1 a 350 unidades o

b) un polímero que contiene fosfonato de la fórmula



en la que

45 R es H o un grupo hidrocarburo saturado o insaturado, preferentemente un radical C_1 a C_{15} ,

A es igual o diferente e independientemente entre sí un alqueniolo con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, mucho más preferentemente etileno,

N es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, mucho más preferentemente 10 a 100, y

M es H, un metal alcalino, metal alcalino terreo y/o amina.

50 En una realización, las composiciones químicas de construcción adicionalmente incluyen otros aditivos (retardadores), tal como ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, por ejemplo, ácido cítrico, ácido tartárico, o ácido glucónico, carbonatos

orgánicos solubles en agua tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de trimetileno, carbonato de glicerol, carbonato de dimetilo, o carbonato de di(hidroxietilo), carbonatos inorgánicos, tal como carbonatos de metal alcalino, como carbonato de sodio, ácido bórico, fosfatos orgánicos, tales como 1-hidroxietan-(1,1-difosfonsäure) (HEDP), etc.

- 5 En otra realización, las composiciones comprenden al menos un acelerador del endurecimiento. Un acelerador del endurecimiento preferente es un acelerador de endurecimiento a base de silicato de calcio hidratado (C-S-H) para las composiciones que comprenden OPC.

El silicato de calcio hidratado puede contener iones extraños, tales como magnesio y aluminio. El silicato de calcio hidratado puede preferentemente ser descrito con respecto a su composición por la siguiente fórmula empírica:

10 $a \text{ CaO}, b \text{ SiO}_2, c \text{ Al}_2\text{O}_3, d \text{ H}_2\text{O}, e \text{ X}, f \text{ W}$

X es un metal alcalino

W es un metal alcalino térreo

$0,1 \leq a \leq 2$ preferentemente $0,66 \leq a \leq 1,8$

$0 \leq b \leq 1$ preferentemente $0 \leq b \leq 0,1$

15 $1 \leq c \leq 6$ preferentemente $1 \leq c \leq 6,0$

$0 \leq d \leq 1$ preferentemente $0 \leq d \leq 0,4$ o $0,2$

$0 \leq e \leq 2$ preferentemente $0 \leq e \leq 0,1$

20 El silicato de calcio hidratado puede ser obtenido preferentemente por reacción de un compuesto de calcio con un compuesto silicato, preferentemente en presencia de un éter de policarboxilato (PCE). Dichos productos que contienen silicato de calcio hidratado son descritos, por ejemplo, en los documentos WO 2010/026155 A1, EP 14198721, WO 2014/114784 o WO 2014/114782.

25 Preferente es una composición, preferentemente una composición de mortero seco, en la que el acelerador del endurecimiento a base de silicato de calcio hidratado para las composiciones cementicias es un producto en polvo. Los productos en polvo son ventajosos ya que son naturalmente altos en contenidos de silicato de calcio hidratado. En particular no hay problemas de compatibilidad con, por ejemplo, el cemento u otros aglutinantes hidráulicos, los que podrían reaccionar con agua a partir de la suspensión que contiene silicato de calcio hidratado durante el almacenamiento.

30 El contenido de agua del acelerador de endurecimiento a base de silicato de calcio hidratado en forma de polvo es preferentemente de 0,1% en peso a 5,5% en peso con respecto al peso total de la muestra en polvo. Dicho contenido de agua es medido colocando una muestra en una cámara de secado a 80 °C hasta que el peso de la muestra se torna constante. La diferencia en peso de la muestra antes y después del tratamiento de secado es el peso del agua contenida en la muestra. El contenido de agua (%) es calculado como el peso de agua contenido en la muestra dividido con el peso de la muestra.

35 Es preferente una composición en la que el acelerador a base de silicato de calcio hidratado sea una suspensión acuosa. El contenido de agua de la suspensión acuosa es preferentemente de 10% en peso a 95% en peso, preferentemente de 40% en peso a 90% en peso, más preferentemente de 50% en peso a 85% en peso, en cada caso el porcentaje es dado con respecto al peso total de la muestra de suspensión acuosa. El contenido de agua es determinado de una manera análoga como fue descrito en el texto anterior por el uso de una cámara de secado.

40 Los aceleradores útiles adicionales para cementos que contienen aluminato son formiato de calcio, nitrato de calcio, cloruro de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de litio y sulfato de litio.

Los aceleradores de endurecimiento útiles adicionales para aglutinantes inorgánicos son seleccionados de sulfato de calcio hemihidratado y/o anhidrita son sulfato de potasio, sulfato de sodio y yeso molido (conocido para la persona capacitada como acelerador de molino de bola).

45 La composición química de construcción puede contener adicionalmente un cemento esencialmente libre de aluminato, éteres de almidón aniónicos, éteres de celulosa, un polvo polimérico redispersable y agentes de carga o una mezcla de dos o más de los anteriores. El término "esencialmente libre" significa en la presente memoria que menos de 5% en peso, preferentemente menos de 3% en peso y en particular menos de 1% en peso, en base al peso del cemento que contiene aluminato.

50 Un éter de almidón aniónico es en particular éter de almidón de carboximetilo. Los éteres de celulosa son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, metiletilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilhidroxipropilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa (MHEC),

metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa o mezclas de dos o más de los anteriores y en particular del grupo que consiste en carboximetil celulosa, metil celulosa, metil hidroxipropil celulosa, metil hidroxietil celulosa o mezclas de dos o más de los mismos.

5 Los polvos poliméricos redispersables son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en polímero de acetato de vinilo, copolímero de acetato de vinilo-etileno, copolímero de acetato de vinilo-éter de vinilo y/o copolímero de acetato de vinilo-éter de vinilo-etileno, con los monómeros del éster de vinilo en cada caso seleccionados del grupo que consiste en laurato de vinilo, pivalato de vinilo y versatatos de vinilo, copolímero de acetato de vinilo-éster acrílico, copolímero de acetato de vinilo-éster acrílico-etileno, copolímero de estiren butadieno y copolímero de estireno-éster acrílico, con los ésteres de acrílico en cada caso como ésteres con alcoholes ramificados o lineales que contienen de 1 a 10 átomos de carbono y en particular del grupo que consiste en copolímero de acrilato de etileno, acetato de polivinilo, copolímero de estireno butadieno o mezclas de dos o más de ellos.

15 Los agentes de carga son preferentemente materiales inertes, que no actúan como aglutinante y básicamente no se disuelven en agua. La solubilidad en agua es preferentemente menor que 3 g/l a 20 °C y presión normal. Los agentes de carga preferentes son cal, flor de cuarzo, arena, limadura de sílice y polvo de basalto. Los agentes de carga pueden estar presentes preferentemente en la composición de 1% en peso a 80% en peso, preferentemente de 10% en peso a 80% en peso, más preferentemente 30% en peso a 70% en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización, la composición química de construcción está en la forma de una mezcla en polvo.

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención como fue definido con anterioridad, y
- 20 b) cemento Portland común

El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de b).

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención como fue definido con anterioridad, y
- 25 b) sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita.

El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de b).

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención como fue definido con anterioridad,
- 30 b) Cemento Portland, o sulfato de calcio, en particular sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita y
- c) cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato y mezclas de los mismos.

35 El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de la suma de b) y c). El contenido de la suma de b) y c) en la composición química de construcción es 10 - 95% en peso. La relación e peso b) / c) es 1/99 a 99/1, preferentemente 5/95 a 95/5.

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención como fue definido con anterioridad,
- b) Cemento Portland,
- 40 c) cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato y sus mezclas; y
- d) sulfato de calcio, en particular sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita.

45 El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de la suma de b), c) y d). El contenido de la suma de b), c) y d) en la composición química de construcción es 10 - 95% en peso. La relación e peso b) / c) es 1/99 a 99/1, preferentemente 5/95 a 95/5. La relación en peso c) / d) es 100/1 a 2/1.

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención como fue definido con anterioridad,
- b) Cemento Portland,
- c) cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato y sus mezclas; y
- 5 d) un copolímero que comprende unidades que contienen grupo sulfo y unidades que contienen ácidos carboxílicos según lo definido con anterioridad.

El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de la suma de b) y c). El contenido de d) es de 0,01% en peso - 5,0% en peso de la suma de b) y c). El contenido de la suma de b) y c) en la composición química de construcción es 10 - 95% en peso. La relación e peso b) / c) es 1/99 a 99/1, preferentemente 5/95 a 95/5.

En otra realización, la invención se refiere a una composición química de construcción que comprende

- a) el aducto de bisulfito de la invención según lo definido con anterioridad,
- b) Cemento Portland,
- c) cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato y sus mezclas;
- 15 d) sulfato de calcio, en particular sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita; y
- e) un copolímero que comprende unidades que contienen grupo sulfo y unidades que contienen ácidos carboxílicos según lo definido con anterioridad.

El contenido de a) en esta realización es de 0,01% en peso - 5,0% en peso, preferentemente 0,05% en peso - 5,0% en peso, en peso de la suma de b), c) y d). El contenido e) es de 0,01% en peso - 5,0% en peso de la suma de b), c) y d). El contenido de la suma de b), c) y d) en la composición química de construcción es 10 - 95% en peso. La relación en peso b) / c) es 1/99 a 99/1, preferentemente 5/95 a 95/5. La relación en peso c) / d) es 100/1 a 2/1.

La invención también se refiere al uso de la composición química de construcción de la invención como modificador para el procedimiento de endurecimiento de formulaciones de materiales de construcción que contienen aglutinante inorgánico y/o producción de productos de construcción, en particular para hormigones, tal como hormigón en obra, partes de hormigón terminado, partes de hormigón premoldeado, productos de hormigón, piedras de hormigón moldeado, ladrillos de hormigón, hormigón *in situ*, hormigón pulverizado ("shotcrete"), hormigón premezclado, hormigón con aire atrapado, sistemas de reparación de hormigón, pisos industriales de cemento, enfoscados, composiciones de carga y autonivelantes, tal como las agentes de carga de juntas o solados autonivelantes, adhesivos, tal como adhesivos de uso en edificios o en la construcción, adhesivos de sistemas compuestos para aislamiento térmico, adhesivos para mosaicos, enlucidos, yesos, adhesivos, selladores, sistemas de revestimiento y pintura, en particular para túneles, drenaje de aguas residuales, tuberías de protección de salpicaduras y condensados, enfoscados, morteros, tal como morteros secos, morteros resistentes a los corrimientos, fluidos o autonivelantes, morteros de drenaje o morteros de reparación, lechadas, tal como lechadas para juntas, lechadas sin retracción, lechadas para mosaicos, lechadas preparadas en molino, lechadas para anclaje, lechadas fluidas o autonivelantes, ETICS (sistemas compuestos de aislamiento térmico externo), lechadas EIFS (sistemas de acabado para aislamiento exterior), explosivos de hinchamiento, membranas a prueba de agua, espumas cementicias, o placas de yeso para pared.

En una realización, la relación en peso de aglutinante inorgánico a aducto de bisulfito de la invención está en el intervalo de 10:1 a 10000:1.

40 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Materiales:

Dispersante 1

Sintetizado de la siguiente manera: 190 g de agua fueron vertidos en un matraz de tres bocas. 90 g de AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 31 g de ácido acrílico y 1,6 g de ácido 3-mercaptopropiónico fueron añadidos a 30 °C. El pH de la mezcla de la reacción fue ajustado a 3. Luego, 2 g de Waco V 50 (2,2'-azobis(2-amidinopropan)diclorhidrato; disponible de Sigma-Aldrich) fueron añadidos y la solución fue calentada hasta 80 °C y agitada durante 2 h a esta temperatura.

Dispersante 2

50 Un polímero peine que comprende éter de hidroxibutilvinilo etoxilado (3000 g/mol) y ácido acrílico en una relación de 1/10.

Dispersante 3

Un polímero peine que comprende éter de hidroxibutilvinilo etoxilado (3000 g/mol) y ácido acrílico en una relación de 1/3.

Dispersante 4

- 5 Un polímero peine que comprende éter de hidroxibutilvinilo etoxilado (5000 g/mol) y ácido acrílico en una relación de 1/6.

Dispersante 5

Polímero sintetizado de acuerdo con el procedimiento de policondensación desvelado en el documento WO2015091461 A1; materiales de partida y condiciones de reacción según la Tabla 1; Ejemplo 7.

- 10 Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por el procedimiento de cromatografía por permeación de gel como es descrito a continuación:

Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH - Pak SB 802.5 HQ por Shodex, Japan; eluyente: solución acuosa al 80% en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 ml; flujo 0,5 ml/min. La calibración del peso molecular fue realizada con estándares de poli(sulfonato de estireno) para el detector UV y estándares de poli(etilénóxido) para el detector de RI. Ambos estándares fueron adquiridos de PSS Polymer Standards Service, Germany. El peso molecular de los polímeros fue determinado en base a la detección UV.

- 15

Aditivo 1 (aducto de bisulfito de la invención)

El aditivo de la invención que es sintetizado de la siguiente manera:

- 20 148 g de hidrato del ácido glioxílico (50% en agua) fueron cargados en un recipiente de reacción y mezclados con 594 g de etanol. Luego, 380 g de piro-sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) disueltos en 750g de agua fueron añadidos a la mezcla. Después de agitación durante 4h la suspensión obtenida fue enfriada hasta 1 °C y fue dejada reposar durante 24h. El producto fue cristalizado y aislado y secado. Fue caracterizado por medio de RNM.

Aditivo 2 (comparativo)

- 25 Ácido tartárico (BCK Bau-Chemie-Kontor GmbH).

Aditivo 3 (aducto de bisulfito comparativo)

Aducto de bisulfito de glioxal (aditivo comparativo de acuerdo con el documento JP19770071518;)

Cemento 1: Cemento Portland no sulfatado (Tipo CEM I 52,5 N, valor de Blaine: 4.100 cm^2/g).

Cemento 2: Cemento Portland común (OPC) (CEM I 52,5 N, valor de Blaine: 4.000 cm^2/g).

- 30 Cemento 3: Cemento Portland común rico en álcali (OPC) (CEM I 42,5 N, valor de Blaine: 3.400 cm^2/g).

Cemento 4: Cemento Portland común rico en álcali (OPC) (CEM I 52,5 N, valor de Blaine: 3.600 cm^2/g).

Ejemplo 1: Composición de mortero con propiedades de flujo mejoradas y potencia suficiente a las 24 h

El mortero de cemento investigado estaba compuesto por 25% en peso de aglutinante inorgánico y 75% en peso de arena normal (de acuerdo con la norma EN 196-1).

- 35 El cemento 1 fue mezclado con carbonato de sodio al 10% en peso. La mezcla resultante fue usada como aglutinante inorgánico en experimentos V1, V2 y V3.

Para los experimentos V4, V5 y V6 el cemento 2 fue usado como aglutinante inorgánico.

La relación de agua/aglutinante inorgánico era de 0,5. El retardador (de la invención o comparativo) fue añadido en forma de polvo en una cantidad de 0,5% en peso, en peso de aglutinante inorgánico (resumido en la Tabla 1).

- 40 La producción del mortero de cemento fue realizada de acuerdo con la norma EN 196-1:2005 en una mezcladora de mortero con un volumen de partida de 5L. El aglutinante inorgánico, el aditivo (si se usa), y el agua fueron colocados en el recipiente de mezclado y el mezclado se inició a 140 rpm de la mezcladora. Después de 30 s de mezclado la arena normal fue añadida lentamente durante 30 s. Después del añadido completo de la arena normal la velocidad fue ajustada a 285 rpm y el mezclado se continuó durante otros 30 segundos. Después de eso la etapa de mezclado fue detenida durante 90 s. Dentro de los primeros 30 s de esta ruptura de mezclado el mortero unido a la pared del
- 45 recipiente fue retirado y dado nuevamente al mortero. Después de la ruptura de 90 s el mezclado fue continuado a la

velocidad de la mezcladora de 285 rpm. El tiempo de mezclado total fue de 4 minutos.

La dispersión del mortero fue determinada de acuerdo con EN 1015-3 directamente después del final del mezclado (valor a los 4 min) y 15 minutos después del comienzo del mezclado (valor a los 15 min). Los resultados son presentados en la tabla 1.

5

Tabla 1

| Mortero | Tipo | Núm. de aditivo | Dispersión (cm) | | Potencia después de 24 h ¹⁾ | |
|---------|------|-----------------|-----------------|--------|--|----------|
| | | | 4 min | 15 min | BS (MPa) | CS (MPa) |
| V1 | Ref. | - | 10,0 | 10,0 | n.d. | n.d. |
| V2 | Inv | 1 | 21,8 | 21,0 | 4,4 | 15,8 |
| V3 | Ref. | 2 | 20,9 | 21,0 | 1,1 | 3,5 |
| V4 | Ref. | - | 19,5 | 17,0 | 4,5 | 19,4 |
| V5 | Inv | 1 | 21,3 | 21,2 | 2,8 | 11,6 |
| V6 | Ref. | 2 | 10,0 | 10,0 | 0,9 | 2,8 |

BS - resistencia al dobléz, CS - resistencia a la compresión, n.d. - no determinable.
1) determinado como es descrito en la norma EN 196-1:2005

10

Los resultados demuestran la ventaja del aditivo 1 (de acuerdo con la invención) en comparación con el ácido tartárico (técnica anterior): En los experimentos V1 a V3 con el uso del cemento 1 ambos aditivos proporcionan un fuerte aumento de la dispersión mientras que la potencia es mucho más alta después de 24 h cuando se usa el aditivo 1 (de acuerdo con la invención).

Cuando es usado el cemento 2 (experimentos V4 a V6) el aditivo 1 aumenta en gran medida la dispersión mientras que el uso de ácido tartárico resulta en una rigidez del mortero. Además, el uso del aditivo 1 mejora significativamente la resistencia a las 24 h comparado con el uso de ácido tartárico.

Ejemplo 2

15 Los siguientes experimentos fueron llevados a cabo:

Para los experimentos 1-21 el cemento 2 fue usado como aglutinante inorgánico y como agente de carga fue usada arena normal. El mortero de cemento investigado estaba compuesto con una relación de arena/cemento de $s/c = 2,2$.

20

La relación de agua/aglutinante inorgánico era de 0,42. El aditivo (de la invención o comparativo) fue añadido en forma de polvo en una cantidad en peso de aglutinante inorgánico resumido en la Tabla 2. El procedimiento de mezclado fue de acuerdo con el ejemplo 1. Los componentes, las dosificaciones y las relaciones de agua/cemento (W/C) son presentados en la Tabla 2. Los resultados de la prueba de mortero son presentados en la Tabla 3.

ES 2 813 610 T3

Tabla 2:

| Exp. | Núm. de dispersante | Dosis [%] | Núm. de Aditivo | Dosis [%] | Aditivo adicional | Dosis [%] | Dispersante adicional núm. | Dosis [%] | W/C |
|------|---------------------|-----------|-----------------|-----------|------------------------|-----------|----------------------------|-----------|------|
| 1 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de propileno | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 2 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de etileno | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 3 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de glicerol | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 4 | 2 | 0,07 | 1 | 0,25 | Carbonato de sodio | 0,50 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 5 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Ácido bórico | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 6 | 3 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de propileno | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 7 | 4 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de propileno | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 8 | 5 | 0,04 | 1 | 0,25 | Carbonato de propileno | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 9 | 5 | 0,40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,42 |
| 10 | 2 | 0,23 | 0 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0 | 0 | 0,42 |
| 11 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Ácido tartárico | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 12 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | HEDP | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 13 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Ácido cítrico | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |
| 14 | 2 | 0,04 | 1 | 0,25 | Gluconato de sodio | 0,25 | 1 | 0,125 | 0,42 |

Tabla 3: Resultados de las pruebas de mortero:

| Experimento | Dispersión [cm] | | | | Potencia a las 24 hs. [MPa] | |
|-------------|-----------------|--------|--------|--------|-----------------------------|------------|
| | 4 min | 10 min | 30 min | 60 min | unión | compresión |
| 1 | 28,3 | 27,3 | 25 | 20,2 | 3,17 | 15,08 |
| 2 | 27,8 | 26,3 | 22,5 | 17,1 | 3,20 | 16,43 |
| 3 | 28,3 | 27,8 | 27,6 | 18,2 | 3,58 | 19,41 |
| 4 | 23,1 | 24,6 | 25,3 | sólido | 3,90 | 19,63 |
| 5 | 24,7 | 24,8 | 25,5 | 22,4 | 0,80 | 11,57 |
| 6 | 27,4 | 27,1 | 21,7 | 18,7 | 2,80 | 14,46 |
| 7 | 27,6 | 27,8 | 25,4 | 18,8 | 3,19 | 16,18 |
| 8 | 27,5 | 27,1 | 21,7 | 19,1 | 2,97 | 16,91 |
| 9 | 25,3 | 26,4 | 26,5 | 25,5 | 2,10 | 11,95 |
| 10 | 23,9 | 20,8 | 17,8 | 17,3 | 4,94 | 18,82 |
| 11 | 22,7 | 23,3 | 24,6 | 23,9 | 1,03 | 3,00 |
| 12 | 20,1 | 19,1 | 18,6 | 17,4 | n.d. | n.d. |
| 13 | 25,9 | 25,9 | 23,7 | sólido | 2,16 | 11,38 |
| 14 | 28,2 | 27,6 | 27,4 | 27,1 | n.d. | n.d. |

Ejemplo 3

5 El desarrollo de resistencia dentro del primer día fue determinado en la composición de los experimentos 1 y 10 del ejemplo 2 (Exp. 1 y 10) usando cemento 3 en lugar de cemento 2. Los resultados son presentados en la Tabla 4.

Tabla 4

| | Dispersión [cm] después de | | Resistencia a la compresión [MPa] | | | |
|---------|----------------------------|--------|-----------------------------------|-------|------|------|
| | 40 min | 50 min | 4 h | 6 h | 1 d | 7 d |
| Exp. 1 | 0 | 2,5 | 5,4 | 5,7 | 33,4 | 62,5 |
| Exp. 10 | 0 | 0 | 0 | 0,975 | 42,5 | 61,5 |

10 El aditivo de la invención (Exp. 1) resulta en una formación de resistencia mejorada especialmente en un período de tiempo menor que 24 horas mientras que la mezcla sin el aditivo de la invención muestra una formación baja de resistencia en el período de tiempo comparable.

Ejemplo 4

15 Para los experimentos 15-18 el cemento 2 fue usado como aglutinante inorgánico. El mortero de cemento investigado estaba compuesto con una relación de arena (arena normal)/cemento de s/c = 2,2. La relación de agua/aglutinante inorgánico era de 0,42. El aditivo (de la invención o comparativo) fue añadido en forma de polvo en una cantidad en peso de aglutinante inorgánico resumido en la Tabla 5. El procedimiento de mezclado fue de acuerdo con el ejemplo 1. Los componentes y dosificaciones se dan en la tabla 5. Los resultados de la prueba de mortero son presentados en la Tabla 6.

Tabla 5

| Experimento | Dispersante | Aditivo |
|-------------|-----------------------|---------|
| 15 | PNS 1% | - |
| 16 | PNS 0,3% | 0,3 % |
| 17 | Ligninsulfonato 1,1 % | - |
| 18 | Ligninsulfonato 0,5% | 0,3% |

PNS:Sulfonato de polinaftaleno (Melcret 500, disponible de BASF Construction Solution GmbH);

El aditivo usado fue el aditivo 1, carbonato de etileno y dispersante 1 en la relación en peso de 1:1:0,5.

Tabla 6

| Experimento | Dispersión [cm] después | | | | Fraguado inicial [min.] | Resistencia a la compresión [MPa] |
|-------------|-------------------------|--------|--------|--------|-------------------------|-----------------------------------|
| | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min | | 1 d |
| 15 | 25,5 | 24,9 | 24,6 | 22,4 | 465 | 23 |
| 16 | 25,7 | 24,9 | 23,3 | - | 68 | 28 |
| 17 | 17,8 | 18,5 | 18,6 | 16,7 | 787 | 12 |
| 18 | 20,4 | 20,8 | 22,3 | - | 71 | 19 |

5

A partir de los resultados puede observado que la adición del aditivo de la invención proporciona suficiente tiempo abierto, un fraguado temprano y alta resistencia a 1d.

Ejemplo 5

10 Los experimentos en este ejemplo ilustran el uso del aditivo de la invención en diferentes sistemas cementicios que contienen polvo de cal o escoria.

15 El mortero de cemento investigado estaba compuesto por 25% en peso de aglutinante inorgánico y 75% en peso de arena normal (de acuerdo con la norma EN 196-1). Para los experimentos 19, 20 y 23, fue usada una mezcla de aglutinante de 35% de cemento Portland (CEM I 42,5R) y 65% de escoria molida (Blaine 4000). Para los experimentos 21, 22 y 24, fue usada una mezcla de 70% de cemento Portland (CEM I 42,5R) y 30% de escoria molida. Los componentes, las dosificaciones y las relaciones de agua/cemento (W/C) son presentados en la Tabla 7. Los resultados de las pruebas de mortero son presentados en la Tabla 8.

Tabla 7

| Exp. | Núm. de dispersante | Dosis [%] | Aditivo Núm. | Dosis [%] | Aditivo adicional | Dosis [%] | Dispersante adicional núm. | Dosis [%] | W/C |
|------|---------------------|-----------|--------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------------|-----------|------|
| 19 | 2 | 0,04 | 1 | 0,11 | Carbonato de etileno | 0,11 | 1 | 0,075 | 0,42 |
| 20 | 2 | 0,142 | - | -- | -- | 0,00 | -- | 0,000 | 0,42 |
| 21 | 2 | 0,04 | 2 | 0,11 | Carbonato de etileno | 0,11 | 1 | 0,075 | 0,42 |
| 22 | 2 | 0,15 | -- | -- | -- | -- | -- | 0,000 | 0,42 |
| 23 | 2 | 0,04 | 1 | 0,11 | Carbonato de sodio | 0,25 | 1 | 0,075 | 0,42 |
| 24 | 2 | 0,04 | 1 | 0,11 | Carbonato de sodio | 0,25 | 1 | 0,075 | 0,42 |

Tabla 8

| | Dispersión en cm después de | | | | Fraguado inicial [min.] | Resistencia a la compresión MPa | | | |
|----|-----------------------------|--------|--------|--------|-------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min | | Potencia de 1 d | Potencia de 2 d | Potencia de 7 d | Potencia de 28 d |
| 19 | 25,5 | 24,9 | 24,9 | - | 51 | 2 | 13 | 32 | 62 |
| 20 | 25,7 | 18,0 | 17,1 | - | 598 | - | 13 | 31 | 61 |
| 21 | 23,4 | 23,3 | - | - | 49 | 13 | | 39 | 50 |
| 22 | 23,7 | 18,7 | - | - | 301 | 13 | | 39 | 50 |
| 23 | 25,5 | 25,8 | - | - | 23 | 1 | 14 | 31 | 51 |
| 24 | 25,4 | 25,3 | 27,3 | - | 88 | 13 | | 39 | 50 |

5 **Ejemplo 6 (experimentos comparativos)**

Los experimentos fueron diseñados para proporcionar una comparación con el uso de aducto de bisulfito de glioxal descrito en los documentos JP S546013 A1 y FR 2 471 955 A1. La composición de las mezclas de mortero analizadas es dada en la Tabla 9. La dosificación del aditivo 1 fue adaptada para lograr en la mezcla CR4 un tiempo de rigidez inicial (cono de 100 g) de 60 min, 15 min. Esta dosificación identificada de aditivo 1 fue usada entonces para todas las otras mezclas para identificar el efecto de los aditivos diferentes a dosificación constante.

Para caracterización de los morteros los parámetros fueron determinados de la siguiente manera:

1. El tiempo de fraguado fue determinado de acuerdo con el estándar la norma DIN EN 196-3. El inicio del fraguado y el fraguado final fue determinado con un cono de 100 g (0,5 mm²) a 23 °C/50 % de humedad relativa. El tiempo de fraguado es la diferencia entre el fraguado final y el fraguado inicial.

2. Resistencia a la compresión: El mortero fresco se llena en una forma de poliestireno para producir prismas de mortero de 4 x 4 x 16 cm. La forma es cubierta y almacenada a 23 °C/50 % de humedad relativa durante el tiempo deseado, luego del cual la resistencia a la compresión deberá ser determinada. La resistencia a la compresión es medida entonces sobre los prismas, por ejemplo, después de 24 h.

Tabla 9

| Composición de mortero (valores en % en peso, en peso de la suma de los componentes del mortero) | | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Experimento | CR1 | CR2 | CR3 | CR4 | CR5 | CR6 | CR7 |
| Tipo | Ref. | Inv. | Comp. | Inv. | Comp. | Inv. | Comp. |
| Composición | | | | | | | |
| Cemento 4 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 |
| Arena de cuarzo 0,3-1,0 mm | 69,92 | 69,90 | 69,90 | 69,89 | 69,89 | 69,86 | 69,86 |
| Polvo de cal ¹⁾ | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| Éter de celulosa ²⁾ | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Agente espumante ³⁾ | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Carbonato de etileno | | | | 0,17 | 0,17 | | |
| Carbonato de sodio | | | | | | 0,4 | 0,4 |
| Aditivo 1 | | 0,17 | | 0,17 | | 0,17 | |
| Aditivo 3 | | | 0,17 | | 0,17 | | 0,17 |
| Suma de componentes del mortero | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Agua | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,5 |
| 1) Omyacarb 15 AL (Omya) 2) Metilcelulosa Culminal C 4053 (Ashland) 3) Loxanol K12P (BASF) | | | | | | | |

Tabla 10

| Experimento | CR1 | CR2 | CR3 | CR4 | CR5 | CR6 | CR7 |
|--|------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Tipo | Ref. | Inv. | Comp. | Inv. | Comp. | Inv. | Comp. |
| Fraguado inicial (min.) | 234 | 29 | 572 | 74 | 32 | 52 | 109 |
| Fraguado Final (min.) | 474 | 682 | n.m. | 154 | 735 | 113 | 4023 |
| Tiempo de fraguado (min.) | 240 | 653 | >3500 | 80 | 703 | 61 | 3914 |
| Resistencia a la compresión (en MPa) | | | | | | | |
| Después de 24 hs | 1,7 | 1,1 | n.m. | 2,1 | n.m. | 2,4 | n.m. |
| n.m. - no mensurable (el prisma era demasiado blando para la medición o se había roto antes de la medición). | | | | | | | |

- 5 CR2 (de la invención) muestra un fraguado inicial temprano mientras que CR3 (comparativo, técnica anterior) muestra el fuerte retraso del fraguado inicial, lo que no es el objetivo de la invención. CR3 muestra que no hay fraguado final dentro de 8 horas en oposición a CR2 donde el fraguado final solamente es retardado levemente comparado con la referencia. Los ejemplos de la invención muestran que el añadido del aditivo de la invención (CR2, CR4, CR6) proporciona un tiempo abierto suficiente y un tiempo de fraguado corto mientras que las muestras comparativas muestran un tiempo de fraguado significativamente más largo. Adicionalmente, todos los morteros que contienen el aditivo de la invención 1 muestran una resistencia a la compresión después de 24 h mientras que la resistencia a la
- 10

compresión de todos los ejemplos comparativos con el aditivo 2 no pudo determinarse (el prisma era muy blando y no pudo determinarse).

Ejemplo 7: Solado autonivelante (SLU):

Tabla 11: Componentes usados en el mortero de SLU

| Tipo | Componente | Proveedor |
|-----------------|---|----------------------------------|
| Aglutinante | Fondu (Cemento de Alta Alúmina, HAC) | Kerneos |
| Aglutinante | β -hemihidratado | Knauf |
| Aglutinante | Cemento A (Cemento Portland Común), CEM I 52,5 N, valor de Blaine: 4.100 cm ² /g | HeidelbergCement AG |
| Agente de carga | Arena de cuarzo H33 | Quarzwerke Frechen |
| Agente de carga | Polvo de cal (Omycarb 15 AL) | Omya |
| Aditivo | Carbonato de sodio (bicarbonato liviano) | BASF |
| Aditivo | Diutan Gum (agente modificador de la viscosidad) | CP Kelco |
| Aditivo | Eliminador de espuma (Vinapor DF 9010) | BASF Construction Solutions GmbH |
| Aditivo | Polvo polimérico redispersable (polímero de acetato vinílico de etileno) (Vinnapas 5028 E) | Wacker |

5

La composición química de construcción de acuerdo con la invención fue usada para una composición de una carpeta autonivelante (SLU). Las composiciones de los diferentes morteros son resumidas en la Tabla 12:

El contenido de agua se refiere a la suma total de componentes del mortero dados en la Tabla 12.

10 Las composiciones secas dadas en la tabla 12 fueron mezcladas con la cantidad de agua (dada en la tabla 12) de acuerdo con la norma EN 1937 (procedimiento de mezcla con tiempo de espera).

| Procedimiento de mezclado: (Mezcladora de mortero de acuerdo con la norma EN196-1) | | |
|---|----------|---|
| Tiempo después del inicio | Duración | Descripción |
| 0'00" | | |
| 0'00" - 0'20" | 20 s | Adición de polvo y dispersantes al agua |
| 0'20" - 1'20" | 60 s | Agitación (140 U/min) |
| 1'20" - 1'40" | 20 s | Mezcladora y recipiente limpios |
| 1'40" - 2'40" | 60 s | Agitación (285 U/min) |
| 2'40" - 7'40" | 300 s | Tiempo de maduración |
| 7'40" - 7'55" | 15 s | Agitación (285 U/min) |

ES 2 813 610 T3

Aditivo de producción CP1 (de acuerdo con la invención):

Cemento A, Dispersante 1, Dispersante 4, Aditivo 1 y carbonato de sodio fueron mezclados en conjunto en cantidades de acuerdo con la Tabla 12 en un molino de cuchillas GrindoMix GM 200 (Retsch) durante 1 min a 3000 rpm.

| Componente | Peso (g) |
|--------------------|----------|
| Cemento A | 25,94 |
| Dispersante 1 | 7,78 |
| Dispersante 4 | 14,41 |
| Aditivo 1 | 28,82 |
| Carbonato de sodio | 23,05 |

5

Los constituyentes de las composiciones analizadas son presentados en la Tabla 12 y los resultados del análisis son presentados en la Tabla 13.

Tabla 12: Composición del mortero para una composición de SLU (los valores son presentados en % en peso, en peso de la suma de los componentes del mortero).

| Composición | SLU1 | SLU2 | SLU3 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Tipo | Ref. | Inv. | Ref. |
| Componente | (%) | (%) | (%) |
| Cemento A | 31,59 | 31,50 | 31,59 |
| Fondu (HAC) | 3,51 | 3,51 | 3,51 |
| β-hemihidratado | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Polvo de cal | 19,23 | 19,23 | 19,23 |
| Arena de cuarzo H33 | 41,90 | 41,98 | 41,98 |
| Polvo de látex | 2 | 2 | 2 |
| Dispersante 1 | 0,050 | | 0,050 |
| Dispersante 2 | 0,027 | | 0,027 |
| Carbonato de sodio | 0,1 | | 0,1 |
| Aditivo CP1 | | 0,347 | |
| Aditivo 2 (ácido tartárico) | 0,1 | | |
| Goma diutan | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Eliminador de espuma (Vinapor DF9010) | 0,064 | 0,064 | 0,064 |
| Suma de componentes del mortero | 100 | 100 | 100 |
| Agua | 20 | 20 | 20 |

ES 2 813 610 T3

Tabla 13: Resultados de las pruebas de mortero de las composiciones de la Tabla 11

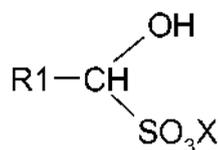
| Composición | | SLU1 | SLU2 | SLU3 |
|---|--------|------|------|------|
| Procedimiento analítico | Unidad | Ref. | Inv. | Ref. |
| Flujo después de (de acuerdo con la norma DIN EN 12706) | | | | |
| 8 min | cm | 15,9 | 15,8 | 8 |
| 15 min | cm | 15,3 | 15,2 | 5,2 |
| 30 min | cm | 13,7 | 13 | - |
| 45 min | cm | 7,0 | 10,5 | - |
| 60 min | cm | 3,0 | 6,4 | - |
| Fraguado (de acuerdo con la norma DIN EN 196-3) | | | | |
| Fraguado inicial | min. | 114 | 113 | 91 |
| Fraguado final | min. | 152 | 141 | 176 |
| Shore D (de acuerdo con la norma DIN 53505) | | | | |
| 3 | h | 8 | 13 | 0 |
| 4 | h | 16 | 17 | 10 |
| 5 | h | 20 | 23 | 13 |
| 6 | h | 23 | 25 | 16 |
| Shore D (de acuerdo con la norma DIN 53505) | | | | |
| 7 | h | 26 | 27 | 21 |
| Resistencia a la compresión después (de acuerdo con la norma DIN la norma EN 196-1) | | | | |
| 1 d | MPa | 10,9 | 10,3 | 13,1 |

5

El aditivo CP1 usado en SLU2 contiene el aducto de bisulfito de acuerdo con la invención. En comparación con la referencia de SLU1 en el mortero SLU2 muestra un flujo constante más extenso con el tiempo, lo que es el beneficio principal. SLU2 muestra un mejorado desarrollo de resistencia inicial (valor Shore D) comparado con SLU/1. SLU3 es una formulación comparativa sin el uso de ningún aditivo que influya en la hidratación del material cementicio. SLU3 muestra un mal comportamiento de flujo con el tiempo y desarrollo de Shore D comparado con SLU2.

REIVINDICACIONES

1. Una composición química de construcción que comprende el aducto de bisulfito de ácido glicólico o una sal o sal mixta del mismo y un aglutinante inorgánico.
2. La composición química de construcción de la reivindicación 1, en la que el aducto de bisulfito es de fórmula (I)



5

en la que

R¹ es -COOX; y

10 X es seleccionado, independientemente uno de otro, de H o un equivalente catiónico K_a en la que K es seleccionado de un catión de metal alcalino, metal alcalino térreo, cinc, hierro, amonio, o fosfonio, o sus mezclas, y a es 1/n en el que n es la valencia del catión.

3. La composición química de construcción de las reivindicaciones 1 o 2 en la que X es H, Na, K, Li o sus mezclas.
4. La composición química de construcción de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aglutinante inorgánico es seleccionado de un aglutinante hidráulico o un aglutinante a base de sulfato de calcio o una de sus mezclas.
5. La composición química de construcción de la reivindicación 4, en la que el aglutinante es un cemento que contiene aluminato.
6. La composición química de construcción de la reivindicación 5, en la que el cemento que contiene aluminato es seleccionado de cemento CEM, en particular cemento Portland y cemento de aluminato, en particular cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato, y sus mezclas.
7. La composición química de construcción de la reivindicación 6, en la que el cemento que contiene aluminato es cemento CEM, en particular cemento Portland.
8. La composición química de construcción de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el cemento que contiene aluminato es una mezcla de cemento CEM y cemento de aluminato, en particular una mezcla de cemento CEM y cemento de alta alúmina o una mezcla de cemento CEM y cemento de sulfoaluminato o una mezcla de cemento CEM, cemento de alta alúmina y cemento de sulfoaluminato.
9. La composición química de construcción de la reivindicación 4, en la que el aglutinante inorgánico es sulfato de calcio dihidratado, sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita y sus mezclas.
10. La composición química de construcción de la reivindicación 5, en la que el aglutinante inorgánico es una mezcla de un cemento que contiene aluminato y un aglutinante a base de sulfato de calcio.
11. La composición química de construcción de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que adicionalmente comprende al menos un aditivo.
12. La composición química de construcción de la reivindicación 11, en la que al menos un aditivo es seleccionado de carbonatos inorgánicos, sulfatos de metales alcalinos, aglutinantes hidráulicos latentes, dispersantes, aceleradores del endurecimiento, retardadores del endurecimiento, agentes de carga, cemento esencialmente libre de aluminato, y agregados o una mezcla de dos o más de los mismos.
13. La composición química de construcción de la reivindicación 12, en la que el aditivo es al menos un dispersante polimérico, en particular un éter de policarboxilato, producto de policondensación fosforilado o un dispersante que contiene un ácido sulfónico y/o grupo sulfonato.
14. La composición química de construcción de la reivindicación 13, en la que el dispersante es un dispersante que contiene un ácido sulfónico y/o grupo sulfonato seleccionado del grupo que consiste en lignosulfonatos, condensados de sulfonato de formaldehído y melamina, condensados de ácido β-naftalenosulfónico, condensados de formaldehído-cetona sulfonados, y copolímeros que comprenden unidades que contienen grupo sulfo y/o unidades que contienen grupo sulfonato.
15. La composición química de construcción de la reivindicación 12, en la que el aditivo es seleccionado de cemento

45

esencialmente libre de aluminato, agentes de carga, y agregados o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 5
16. La composición química de construcción de la reivindicación 12, en la que el carbonato inorgánico es un carbonato de metal alcalino o carbonato de metal alcalino térreo que es preferentemente seleccionado de carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de calcio y magnesio, y una mezcla de dos o más de los mismos.
17. La composición química de construcción de la reivindicación 12, en la que el aditivo es un retardador del endurecimiento que es preferentemente seleccionado de ácidos hidroxycarboxílicos, carbonatos orgánicos solubles en agua, ácido bórico y fosfatos orgánicos.
- 10
18. La composición química de construcción de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la relación en peso del aglutinante inorgánico al aducto de bisulfito está en el intervalo de 10:1 a 10.000:1.
19. La composición química de construcción de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la relación en peso del aglutinante inorgánico al aducto de bisulfito está en el intervalo de 1:1 a 10:10.000.
- 15
20. El uso de la composición química de construcción según lo definido en las reivindicaciones 1 a 19 para la modificación del endurecimiento de formulaciones de materiales de construcción que contienen aglutinante inorgánico y/o para la producción de productos de construcción, en particular para hormigones, tal como hormigón en obra, partes de hormigón terminado, partes de hormigón premoldeado, productos de hormigón, piedras de hormigón moldeado, ladrillos de hormigón, hormigón *in situ*, hormigón pulverizado (shotcrete), el hormigón premezclado, el hormigón con aire atrapado, sistemas de reparación de hormigón, pisos industriales de cemento, suspensiones espesas de sellado de un componente y dos componentes, enfoscados, composiciones de carga y autonivelantes, tal como las agentes de carga de juntas o solados autonivelantes, adhesivos, tal como adhesivos de uso en edificios o en la construcción, adhesivos de sistemas compuestos para aislamiento térmico, adhesivos para mosaicos, enlucidos, yesos, adhesivos, selladores, sistemas de revestimiento y pintura, en particular para túneles, drenaje de aguas residuales, tuberías de protección de salpicaduras y condensados, enfoscados, morteros, tal como morteros secos, morteros resistentes a corrimientos, fluidos o autonivelantes, morteros de drenaje, o morteros de reparación, lechadas, tal como lechadas para juntas, lechadas sin retracción, lechadas para mosaicos, lechadas preparadas en molino, lechadas para anclaje, lechadas fluidas o autonivelantes, ETICS (sistemas compuestos para aislamiento térmico externo), lechadas EIFS (sistemas de acabado para aislamiento exterior, explosivos de hinchamiento, membranas a prueba de agua, espumas cementicias, o placas de yeso para pared).
- 20
- 25
- 30
21. El uso de acuerdo con la reivindicación 20 en el que la relación en peso del aglutinante inorgánico al aducto de bisulfito está en el intervalo de 10:1 a 10.000:1.