ADITIVO MEJORADO PARA HORMIGÓN

Campo técnico

La invención se refiere a una composición acuosa que comprende un polímero aniónico, un antiespumante insoluble en agua y un polisacárido y su uso en composiciones aglutinantes inorgánicas.

Antecedentes de la invención

Los aditivos para materiales de construcción, como hormigón o mortero, se utilizan ampliamente para mejorar la calidad del material fresco y endurecido, por ejemplo, la resistencia, fluidez, estanqueidad al agua, resistencia química y otros. La mayoría de los aditivos se utilizan como soluciones o dispersiones acuosas. Desafortunadamente, algunos aditivos tienden a introducir aire. Esta tendencia a introducir aire es típica para algunos plastificantes, especialmente los superplastificantes muy efectivos con una estructura de polímero tipo peine. Sin embargo, un alto contenido de aire reduce la resistencia y durabilidad del material endurecido. Por lo tanto, normalmente se agrega un antiespumante a tales aditivos. Los antiespumantes son en su mayoría sustancias hidrófobas a base de silicio o aceites minerales, ésteres de fosfato o derivados de polipropilenglicol. Desafortunadamente, estos antiespumantes normalmente son poco solubles en agua y tienen tendencia a separarse de la solución acuosa. Si esto sucede, el antiespumante sale y forma una capa en la parte superior del aditivo. Por tanto, la parte inferior del aditivo tiene propiedades de incorporación de aire y la parte superior tiene propiedades antiespumantes. Esto expone al productor de hormigón a posibles problemas relacionados con la baja resistencia y la poca durabilidad del material endurecido.

Además, el contenido de aire del hormigón recién mezclado se ve afectado por muchos factores. Por ejemplo, la temperatura, la cantidad de agua agregada, la gradación de los agregados, el tipo de cemento, el coadyuvante de molienda u otros aditivos son factores que pueden generar fluctuaciones del aire. Por tanto, dependiendo de la composición, el contenido de aire en el hormigón puede ser todavía demasiado elevado, incluso cuando se utilizan aditivos antiespumados.

Un segundo obstáculo en el uso de antiespumantes en aditivos es el hecho de que en el hormigón con resistencia al congelamiento-descongelamiento, se deben introducir finos huecos de aire en la matriz. Normalmente, esto se hace mediante la adición de agentes incorporadores de aire. En este caso, el antiespumante no debe interactuar negativamente con estos agentes incorporadores de aire. Desafortunadamente, la combinación de aditivos para hormigón con antiespumantes y agentes incorporadores de aire a menudo da como resultado un contenido de aire impredecible en el hormigón. Por tanto, en algunos casos se obtiene un alto contenido inesperado de aire, en otros el contenido de aire aumenta constantemente con el tiempo de mezcla, en otros casos el contenido de aire disminuye drásticamente con el tiempo o el contenido de aire aumenta y disminuye. Esto es especialmente problemático en el hormigón premezclado ya que el contenido

de aire medido en la planta de hormigón y en el lugar de trabajo puede diferir drásticamente. Dado que el contenido de aire en un hormigón es un factor muy decisivo porque determina directamente la resistencia del material endurecido, esta es una situación bastante insatisfactoria.

Se han hecho esfuerzos para aumentar la cantidad de antiespumante en los aditivos para hormigón.
El documento EP 1 242 330 describe el uso de agentes solubilizantes mezclados con antiespumantes y dispersantes insolubles en agua como aditivo para composiciones cementosas. Se describen a modo de agentes solubilizantes sustancias alcoxiladas o copolímeros de estireno-maleico.
El documento US 6 875 801 usa un agente solubilizante de amina para estabilizar un antiespumante insoluble en agua en una composición de aditivo.
WO 2013/158870 describe una composición de aditivo para modificar composiciones cementosas que comprende a) un antiespumante dispersable en agua que comprende polialquilenóxido, b) un dispersante para cemento de policarboxilato y c) nanopartículas coloidales que tienen un tamaño promedio de 8 - 150 nanómetros.

Aún se requieren mejoras.
Lo que se necesita es un aditivo antiespumado estable para materiales de construcción que no incorpore una cantidad de aire no deseada. Además, debería ser compatible con agentes incorporadores de aire para proporcionar un contenido de aire predecible sin aumentar ni disminuir drásticamente el contenido de aire durante el transporte y la colocación.

Compendio de la invención

Por lo tanto, la tarea de la presente invención es proporcionar una composición acuosa antiespumada estable que no introduzca una cantidad elevada no deseada de aire cuando se utilice en materiales de construcción. Además, la composición antiespumada debe ser compatible con los agentes incorporadores de aire para producir hormigón con aire incorporado de alta calidad.
Sorprendentemente, se encontró que esta tarea puede cumplirse con una composición acuosa descrita en la reivindicación 1.

La adición de un polisacárido a la composición acuosa que comprende un polímero aniónico y un antiespumante líquido insoluble en agua sorprendentemente proporciona composiciones estables en almacenamiento. Permite aumentar la cantidad de antiespumante insoluble sin afectar la estabilidad de la composición. La mayor cantidad de antiespumante evita un alto contenido de aire no deseado en las composiciones aglutinantes inorgánicas. La composición estable garantiza una cantidad constante de antiespumante en todo el tambor o recipiente en el que se almacena.
Además, sorprendentemente la composición acuosa de la presente invención es muy compatible con los agentes incorporadores de aire. La cantidad de aire introducida en el material de construcción fresco es predecible y el contenido de aire es estable incluso durante 60 minutos o

más. Por tanto, se puede producir hormigón o mortero con incorporación de aire de alta calidad, que se puede transportar y colocar sin perder calidad.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes.
Las modalidades que se prefieren especialmente son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la invención es una composición acuosa que comprende
- 5 a 75 % en peso de al menos un polímero aniónico,
- 0,05 a 5 % en peso de al menos un antiespumante líquido insoluble en agua y
- 0,005 a 3 % en peso de al menos un polisacárido soluble en agua,

según el 100 % en peso de la composición.

El término "insoluble en agua" en este documento se refiere a una propiedad de una sustancia que no se disuelve completamente cuando se agrega con más de 0,6 g a 100 g de agua destilada a 20 °C.

El polímero aniónico está presente preferentemente de 10 a 70 % en peso, más preferentemente de 12 a 65 % en peso, según el 100 % de la composición acuosa. El polímero aniónico es preferentemente un aditivo utilizado en la industria de la construcción para mejorar el rendimiento de los materiales de construcción tales como hormigón, morteros, pastas de cemento o productos de yeso.
Los ejemplos de tales polímeros aniónicos son agentes dispersantes, plastificantes, reductores de agua, superplastificantes, retenedores de manejabilidad, retardadores poliméricos, estabilizadores, reductores poliméricos de contracción o elementos que mejoren la reología.
Tales aditivos son conocidos en la industria de la construcción.

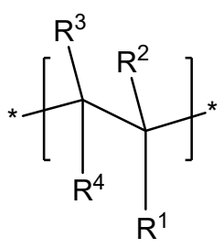
El polímero aniónico se selecciona preferentemente del grupo que comprende plastificantes, reductores de agua, superplastificantes y retenedores de manejabilidad.
El polímero aniónico comprende preferentemente al menos un grupo aniónico seleccionado del grupo que comprende los grupos -COOM, $-SO_2$ -OM, $-O-PO(OM)_2$ y $-PO(OM)_2$, con M, independientes entre sí, siendo H^+, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion de amonio o un grupo amonio orgánico, preferentemente H^+ y/o un ion de metal alcalino.
Los polímeros aniónicos de ejemplo son lignosulfonatos, condensados de naftaleno formaldehído sulfonado, condensados de melamina formaldehído sulfonado, copolímeros de vinilo sulfonado, polialquilenglicoles que comprenden grupos fosfonato, polialquilenglicoles que comprenden grupos fosfato, policarboxilatos o polímeros aniónicos tipo peine que comprenden cadenas laterales de polialquilenglicol.

El término policarboxilato se refiere a un polímero que comprende más de un grupo carboxilato. Los grupos carboxilato se derivan preferentemente de monómeros polimerizados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.

Preferentemente, al menos un polímero aniónico es un polímero aniónico tipo peine que comprende cadenas laterales de polialquilenglicol.

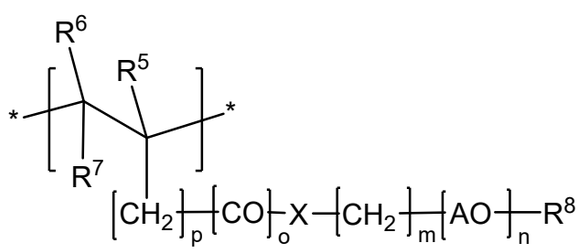
El término "polímero aniónico tipo peine que comprende cadenas laterales de polialquilenglicol" se refiere a un polímero que comprende grupos aniónicos en la cadena principal del polímero y cadenas laterales de polialquilenglicol. Los grupos aniónicos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos sulfato, grupos fosfato y grupos fosfonato. Las cadenas laterales se unen preferentemente a través de grupos éster, éter, imida y/o amida a la cadena principal del polímero.
Las cadenas laterales de polialquilenglicol se componen preferentemente de etilenglicol o propilenglicol o etilenglicol y propilenglicol. Las más preferidas son las cadenas laterales de polietilenglicol.

Preferentemente, el polímero tipo peine comprende unidades estructurales de fórmula I



(I)

y unidades estructurales de fórmula II,



(II)

donde
R^1, en cada caso independientemente de cualquier otro, es -COOM, $-SO_2$–OM, -O–$PO(OM)_2$ y/o $-PO(OM)_2$,
R^2 y R^5, en cada caso independientemente de cualquier otro, son H, $-CH_2$-COOM o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono,
R^3 y R^6, en cada caso independientemente de cualquier otro, son H o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono,
R^4 y R^7, en cada caso independientemente de cualquier otro, son H, -COOM o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono,
o donde R^1 y R^4 forman un anillo con -CO-O-CO- (anhídrido),

M, en cada caso independientemente de cualquier otro, es H^+, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de metal divalente o trivalente, un ion de amonio o un grupo amonio orgánico,

p = 0, 1 o 2,

o = 0 o 1,

m = 0, o un número de 1 a 4,

n = 2 – 250, más particularmente 10 – 200,

X, en cada caso independientemente de cualquier otro, es -O- o -NH-,

$R^{8'}$ en cada caso independientemente de cualquier otro, es H, un grupo alquilo C_1- a C_{20}, un grupo -ciclohexilo o un grupo -alquilarilo, y

A = alquileno C_2- a C_4-.

Preferentemente, la relación molar de la unidad estructural I respecto a la unidad estructural II es 0,7 - 10:1, más preferido 1 - 8:1, particularmente 1,5 - 5:1.

Con particular ventaja, el polímero tipo peine se produce mediante copolimerización por radicales libres de monómeros que comprenden grupos aniónicos y monómeros que comprenden cadenas de polialquilenglicol. Se describen polímeros ilustrativos, por ejemplo, en el documento EP 2 522 680.

También con particular ventaja, el polímero tipo peine se produce mediante esterificación análoga al polímero y/o amidación de polímeros que comprenden grupos de ácido carboxílico con al menos un polialquilenglicol que comprende un grupo hidroxilo o amino en un extremo. Se describen polímeros ilustrativos, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697.

También con una ventaja particular, el polímero tipo peine tiene una estructura en bloque o en gradiente. Dichos polímeros se producen normalmente mediante polimerización viva de radicales. Se describen polímeros ilustrativos, por ejemplo, en WO 2015/144886 y en WO 2017/050907.

Preferentemente, el polímero aniónico es un polímero aniónico tipo peine que comprende grupos de sales y/o ácido carboxílico y cadenas laterales de polietilenglicol.
Dichos polímeros son plastificantes especialmente buenos para composiciones aglutinantes inorgánicas.

El peso molecular promedio en masa (M_w) del polímero aniónico tipo peine, medido con SEC contra los estándares de polietilenglicol con 0,1 N de $NaNO_3$ a pH 12 como eluyente, es preferentemente de 5.000 a 200 000 g/mol, más preferido 8.000 a 150 000 g/mol, especialmente preferido 10.000 a 130 000 g/mol, particularmente 12 000 a 80 000 g/mol.

La composición acuosa de la invención que comprende tales polímeros aniónicos muestra una buena estabilidad en almacenamiento y es perfectamente adecuada como plastificante

antiespumado o superplastificante para aglutinantes inorgánicos, especialmente para mortero u hormigón.

Preferentemente, la composición acuosa comprende más de un polímero aniónico, especialmente, dos o más polímeros aniónicos.
Estas combinaciones de polímeros son especialmente útiles para adaptar el rendimiento de la composición acuosa a las necesidades de la aplicación específica.

El al menos un antiespumante líquido insoluble en agua es preferentemente un aceite mineral o vegetal, un ácido graso, un éster de ácido graso, un alcohol graso, un ácido graso alcoxilado, un alcohol graso alcoxilado, un derivado de polialquilenglicol que comprende unidades de propilenglicol y/o butilenglicol, un compuesto acetilénico, un compuesto de silicona orgánica o un éster de fosfato orgánico.

Preferentemente, el antiespumante líquido insoluble en agua es un éster de fosfato orgánico, especialmente fosfato de triisobutilo (TiBP) o fosfato de tributilo (TBP).
Se prefiere especialmente el fosfato de tributilo (TBP).

Preferentemente, el antiespumante está presente en 0,1 a 3 % en peso, más preferentemente 0,2 a 2 % en peso, incluso más preferentemente 0,25 a 1 % en peso, según el 100 % en peso de la composición acuosa.

Puede resultar ventajoso si el antiespumante líquido insoluble en agua se mezcla con un agente emulsionante no iónico antes de añadirlo a la composición acuosa. Se prefiere una relación en peso de 80 a 99,5 partes de antiespumante insoluble con 0,5 a 20 partes de agente emulsionante no iónico que proporcione 100 partes de la premezcla.
Esto puede mejorar aún más la estabilidad de la composición acuosa.

El polisacárido soluble en agua es un polisacárido natural o modificado. Los polisacáridos de ejemplo incluyen éteres o ésteres de celulosa solubles en agua, almidones modificados, hemicelulosas o gomas.
La dosis del polisacárido depende del tipo de polisacárido y del tipo y la dosis de los otros componentes en la composición aditiva acuosa.
Una dosis por debajo del 0,005 % en peso podría ser insuficiente para estabilizar la composición y una dosis de más del 3 % en peso podría producir una viscosidad alta no deseada de la composición acuosa.

El polisacárido es preferentemente un polisacárido microbiano, particularmente seleccionado del grupo que consiste en goma welan, goma xantana, goma de diutano y goma gellan, preferentemente goma de diutano.
Tales gomas son solubles en agua, compatibles con muchos productos químicos que pueden formar parte de la composición acuosa y no influyen en el fraguado de un aglutinante inorgánico

de una manera no deseada. Son muy eficaces para estabilizar el antiespumante en la composición, incluso en dosis bajas.

Ventajosamente, el polisacárido está presente de 0,006 a 0,2 % en peso, preferentemente de 0,007 a 0,15 % en peso, más preferentemente de 0,008 a 0,1 % en peso, especialmente preferido de 0,009 a 0,09 % en peso, según el 100 % en peso de la composición acuosa.
Preferentemente, el polisacárido es goma de diutano. La dosis de goma de diutano en la composición acuosa es preferentemente de 0,01 a 0,07 % en peso.

La goma de diutano utilizada en tal dosis tiene un rendimiento óptimo para estabilizar el antiespumante líquido insoluble en la composición acuosa. Una dosis más baja puede ser insuficiente en algunas composiciones, una dosis más alta puede conducir a una viscosidad alta no deseada.

Una dosis baja permite además optimizar los costos.

Preferentemente, el polisacárido microbiano es el único polisacárido en la composición acuosa.

Ventajosamente, la composición acuosa comprende un biocida en cantidad suficiente para evitar el crecimiento bacteriano.

Es ventajoso que la composición acuosa comprenda además de 0,05 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2 % en peso, más preferentemente de 0,15 a 1 % en peso, incluso más preferentemente de 0,2 a 0,8 % en peso, especialmente de 0,25 a 0,6 % en peso de nanopartículas inorgánicas, según el 100 % en peso de la composición acuosa. Una dosis por debajo del 0,05 % en peso podría ser insuficiente, mientras que una dosis alta aumentará innecesariamente los costos.

El término "nanopartículas inorgánicas" se refiere a partículas inorgánicas que normalmente tienen un tamaño de 1 a 1000 nm. Tales partículas, cuando se dispersan en un líquido, no sedimentan considerablemente y no pueden filtrarse fácilmente.

Las nanopartículas inorgánicas pueden ser de cualquier material inorgánico que sea inerte dentro de una composición acuosa. Preferentemente, las nanopartículas inorgánicas son partículas de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), carbonato de calcio ($CaCO_3$) o dióxido de titanio (TiO_2).

Preferentemente, las nanopartículas inorgánicas son de sílice amorfa, especialmente sílice precipitada.

Preferentemente, el tamaño promedio de partícula de las nanopartículas inorgánicas se encuentra por debajo de 100 nm, más preferentemente por debajo de 80 nm, incluso más preferentemente

por debajo de 50 nm, especialmente preferido por debajo de 30 nm, particularmente por debajo de 10 nm o incluso por debajo de 8 nm.
Son especialmente preferidas las nanopartículas inorgánicas con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 3 a 7 nm.
Las nanopartículas de tales dimensiones proporcionan una gran superficie especial y ayudan a estabilizar el antiespumante insoluble en la composición. También mejoran la estabilidad del aire en morteros u hormigón que comprendan la composición acuosa de la presente invención.
El tamaño de partícula promedio bajo, especialmente por debajo de 10 nm, o incluso mejor de 7 nm o por debajo, permite tener composiciones especialmente estables sin introducir turbidez adicional.

La combinación de las nanopartículas inorgánicas con el polisacárido permite dosis bajas de cada una en la composición, lo que reduce los costos y también evita una viscosidad demasiado alta de la solución.
Sorprendentemente, las nanopartículas inorgánicas en combinación con el polisacárido mejoran la estabilidad del aire en el hormigón o mortero con aire incorporado que comprende la composición acuosa.

Preferentemente, la composición acuosa comprende además de 0,1 a 10 % en peso, más preferentemente 0,5 a 5 % en peso, de al menos un polialquilenglicol o derivado de polialquilenglicol con una solubilidad en agua de al menos 10 % en peso a 20 ºC.

Preferentemente, el polialquilenglicol o derivado de polialquilenglicol tiene un peso molecular promedio en número Mn de 300 a 5000 g/mol, más preferentemente 500 a 3000 g/mol.

Preferentemente, el polialquilenglicol o derivado de polialquilenglicol comprende etilenglicol y/o unidades de propilenglicol.

Preferentemente, se usa una mezcla de diferentes polialquilenglicoles.

El polialquilenglicol soluble en agua no solo es capaz de aumentar aún más la estabilidad de la composición acuosa, sino que también puede actuar como regulador del contenido de aire en hormigón o mortero.

La composición acuosa puede comprender otros componentes, particularmente utilizados en aditivos para hormigón o mortero. Otros componentes de ejemplo comprenden aceleradores, reductores de contracción, tensioactivos, agentes colorantes, retardadores, modificadores de reología, auxiliares de bombeo e inhibidores de corrosión.

La composición acuosa comprende preferentemente:

- 20 a 89 % en peso de agua,

- de 5 a 75 % en peso, preferentemente de 10 a 70 % en peso, más preferido de 12 a 65 % en peso de al menos un polímero aniónico, preferentemente al menos un polímero tipo peine que comprende grupos aniónicos y cadenas laterales de polialquilenglicol,
- de 0,05 a 5 % en peso, preferentemente 0,1 a 3 % en peso, más preferentemente 0.2 a 2 % en peso, incluso más preferentemente 0,25 a 1 % en peso, antiespumante líquido insoluble en agua, especialmente un éster de fosfato orgánico, preferentemente TBP,
- 0,005 a 3 %, particularmente de 0,01 a 0,07 % en peso de al menos un polisacárido soluble en agua, especialmente un polisacárido microbiano, preferentemente goma de diutano, welan o xantano, más preferentemente goma de diutano,
- 0,05 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2 % en peso, más preferentemente de 0,15 a 1 % en peso, incluso más preferentemente de 0,2 a 0,8 % en peso, especialmente de 0,25 a 0,6 % en peso de nanopartículas inorgánicas, especialmente sílice amorfa, preferentemente con un tamaño de partícula medio de 3 a 7 nm,
- de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso de al menos un polialquilenglicol soluble en agua o derivado de polialquilenglicol, y
- de 0 a 10 % en peso de otros aditivos,

según el 100 % en peso de la composición.

La composición acuosa se puede preparar simplemente mezclando todos los componentes hasta que se obtenga un líquido homogéneo.

Podría resultar ventajoso disolver primero el polisacárido en una solución acuosa del polímero aniónico y, después de la disolución completa del polisacárido, añadir los otros componentes.

También puede resultar ventajoso que el polímero soluble en agua, las nanopartículas y el polisacárido se utilicen como soluciones o dispersiones acuosas.

Preferentemente, el polímero aniónico se usa como 20 a 80 % en peso, más preferido 30 a 75 % de la solución.

Preferentemente, las nanopartículas inorgánicas se utilizan como dispersión coloidal de 5 a 50 % en peso, más preferido de 10 a 30 % en peso.

Preferentemente, el polisacárido se usa como 0,08 a 0,5 % en peso, más preferido 0,1 a 0,2 % en peso de solución que comprende un biocida.

Además, puede ser ventajoso si el polisacárido se dispersa primero homogéneamente en un líquido soluble en agua, preferentemente un alquilenglicol, oligoalquilenglicol o polialquilenglicol, antes de añadir agua y la mezcla se agita hasta que el polisacárido se disuelva completamente.

Otro aspecto de la invención es el uso de la composición acuosa en composiciones aglutinantes inorgánicas, particularmente composiciones aglutinantes que comprenden cemento y/o yeso.

Preferentemente, la composición acuosa de la invención se usa en 0,2 a 5 % en peso, más preferido 0,25 a 4 % en peso, incluso más preferido 0,3 a 2 % en peso según el peso del aglutinante inorgánico.

La composición de aglutinante inorgánico comprende al menos un aglutinante inorgánico. La expresión "aglutinante inorgánico" se refiere en particular a un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases de hidratos. Puede ser, por ejemplo, un aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (por ejemplo, escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, cenizas volantes) o un aglutinante no hidráulico (por ejemplo, yeso o cal blanca).

Más particularmente, el aglutinante inorgánico o la composición aglutinante comprende un aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Particularmente preferido es un cemento que tiene una fracción de clínker de cemento de ≧35 % en peso. Más particularmente el cemento es de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V (según la norma EN 197-1). Los cementos que se producen según una norma alternativa, por ejemplo, ASTM C150 para los tipos de cemento Portland o ASTM C595 para cementos hidráulicos mezclados, así como otras normas nacionales como la norma india o la norma japonesa JIS, son igualmente adecuados.

La fracción del aglutinante hidráulico en el aglutinante inorgánico en su conjunto es ventajosamente al menos 5 % en peso, más particularmente al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso. Según otra forma de modalidad ventajosa, el aglutinante inorgánico se compone en cierta medida de ≧95 % en peso de aglutinante hidráulico, más particularmente de cemento o clínker de cemento.

Sin embargo, también puede ser ventajoso que el aglutinante inorgánico o la composición de aglutinante inorgánica comprenda o consista en otros aglutinantes. Se trata, en particular, de aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los ejemplos de sistemas hidráulicos latentes adecuados y/o aglutinantes puzolánicos son escoria, cenizas volantes y/o polvo de sílice. La composición de aglutinante también puede comprender sustancias inertes como piedra caliza, cuarzos finamente molidos y/o pigmentos, por ejemplo. En una modalidad ventajosa, el aglutinante inorgánico comprende 5-95 % en peso, más particularmente 5-65 % en peso, muy preferentemente 15-35 % en peso, de aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos ventajosos son escoria y/o cenizas volantes.

También se prefiere como aglutinante inorgánico un aglutinante que comprenda yeso o anhidrita, especialmente con al menos 50 % en peso, particularmente al menos 80 % en peso de yeso o anhidrita, según el peso del aglutinante inorgánico.

La composición aglutinante inorgánica comprende además preferentemente materiales inertes como relleno inorgánico, arena y agregados.

La composición aglutinante inorgánica es preferentemente una composición de mortero u hormigón.

La composición aglutinante inorgánica es, en particular, una composición aglutinante inorgánica que se puede preparar con agua y/o es viable.

La relación en peso de agua respecto a aglutinante en la composición aglutinante inorgánica se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,25 a 0,7, más preferentemente de 0,28 a 0,65, especialmente de 0,30 a 0,60.

La composición aglutinante inorgánica puede comprender además aditivos, en particular aditivos para hormigón o mortero.
Otros aditivos de ejemplo comprenden aceleradores, reductores de contracción, tensioactivos, agentes colorantes, biocidas, retardadores, suspensiones de polímeros que forman películas, agentes incorporadores de aire, modificadores de reología, auxiliares de bombeo, agentes espumantes o inhibidores de corrosión o mezclas de estos.

Preferentemente, la composición aglutinante inorgánica es un mortero u hormigón que comprende cemento.

Otro aspecto de la invención es una composición aglutinante inorgánica que comprende la composición acuosa de esta invención y un agente incorporador de aire.
Preferentemente, el aglutinante inorgánico en esta composición aglutinante inorgánica es un aglutinante cementoso y la composición aglutinante inorgánica tiene un contenido de aire de 4 a 10 %, medido directamente después de mezclar con agua.

Por tanto, la composición acuosa de la presente invención no afecta al contenido de aire de una composición aglutinante inorgánica. Sin embargo, también es posible que la composición acuosa de la presente invención estabilice el contenido de aire de la composición aglutinante inorgánica.

Por tanto, la composición acuosa de la presente invención puede usarse en un proceso para estabilizar el contenido de aire de una composición aglutinante inorgánica, que comprende opcionalmente un agente incorporador de aire, caracterizado porque dicha composición acuosa se mezcla con dicha composición aglutinante inorgánica. Preferentemente, la composición acuosa de la presente invención se usa en dicho proceso en 0,2 a 5 % en peso, más preferido 0,25 a 4 % en peso, incluso más preferido 0,3 a 2% en peso según el peso del aglutinante inorgánico.

La composición acuosa de la presente invención se puede mezclar con la composición aglutinante inorgánica antes de la adición del agua de mezcla, junto con el agua de mezcla o parte de esta y/o poco después de la adición del agua de mezcla. Se prefiere que la composición acuosa se añada antes o junto con el agua de mezcla.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un artículo modelado, más particularmente un constituyente de una construcción, que se puede obtener curando una composición aglutinante inorgánica que comprende la composición acuosa de esta invención, después de mezclar con agua.
La construcción puede ser, por ejemplo, un puente, un edificio, un túnel, una calzada o una pista.

Otras modalidades ventajosas de la invención son evidentes a partir de los ejemplos de trabajo siguientes.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos, sin ser taxativos, ilustran la presente invención.

1. Materiales

PCE-1: solución acuosa de superplastificante al 60 % en peso que comprende 53,4 % en peso de un superplastificante de polímero tipo peine con grupos de ácido carboxílico y cadenas laterales de polietilenglicol y 6,6 % en peso de un polímero aniónico. El pH del PCE-1 es de aproximadamente 3,5.
Nanopartículas de SiO_2: 15 % en peso de nanosílice amorfa coloidal en agua, líquido acuoso transparente con pH = 9,5.
Mezcla de polialquilenglicol: mezcla de polialquilenglicoles solubles en agua no iónicos a base de etilenglicol y propilenglicol.
Antiespumante: mezcla de tributilfosfato (TBP) con un agente emulsionante no iónico que comprende al menos 85 % en peso de TBP.
Air-260 de Sika®: agente incorporador de aire, disponible de Sika Corporation, Estados Unidos.

2. Métodos

La **estabilidad de la composición acuosa** se evaluó visualmente. Se prepararon y almacenaron aproximadamente 200 ml de la composición acuosa en botellas de vidrio de 250 ml de volumen a 20 °C y 37 °C, respectivamente. Para una mejor visualización de las separaciones en la superficie, se agregó un agente colorante al antiespumante. Después de intervalos de tiempo definidos, se inspeccionaron las muestras y se verificó la separación de fases.
El **asentamiento del mortero** se midió de acuerdo con ASTM C1437.
El **contenido de aire del mortero** se midió de acuerdo con ASTM C185.
El **contenido de aire del hormigón** se midió de acuerdo con ASTM C231.

3. Formulación y estabilidad de composiciones acuosas.

Tabla 1: Formulación y estabilidad de composiciones superplastificantes antiespumadas SP-1 a SP-6. Los valores muestran el % en peso de los componentes de la composición.

Composición de superplastificante antiespumada	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6
PCE-1	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
Antiespumante	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Goma de diutano (0,1 % en peso en agua)	0	0	0	50	50	50
Nanopartículas de SiO_2	0	0	3,5	0	3,5	3,5
Mezcla de polialquilenglicol	0	0	0	0	0	1,0
Biocida	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua	58,3	58,1	54,6	8,1	4,6	3,6
Estable después de 7 días a 20 °C	sí[1)]	no[2)]	no	sí	sí	sí
Estable después de 7 días a 37 °C	sí	no	no	sí	sí	sí

[1)] estable: líquido homogéneo

[2)] no estable: capa aceitosa separada en la superficie

Tabla 2: Formulación y estabilidad de composiciones superplastificantes antiespumadas SP-7 a SP-10. Los valores muestran el % en peso de los componentes de la composición.

Composición de superplastificante antiespumada	SP-7	SP-8	SP-9	SP-10
PCE-1	37,9	37,9	37,9	37,9
Antiespumante	0,1	0,3	0,3	0,3
Goma de diutano	0	0	0,058	0,058
Nanopartículas de SiO_2	0	3,0	0	3,0
Mezcla de polialquilenglicol	1,0	1,0	1,0	1,0
Biocida	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua	60,9	57,7	60,6	57,6
Estable 7 días a 20 °C	sí[1)]	no[2)]	sí	sí
Estable 7 días a 37 °C	sí	no	sí	sí

[1)] estable: líquido homogéneo

[2)] no estable: capa aceitosa separada en la superficie

4. Preparación de las composiciones superplastificantes antiespumadas

Preparación de SP-1 a SP-3

Se mezclaron PCE-1 y agua en un vaso de precipitados, a continuación, se añadieron nanopartículas de SiO_2, antiespumante y biocida en la cantidad indicada en la tabla 1 a la mezcla agitada. La mezcla se agitó con un agitador mecánico hasta que fue homogénea.

Preparación de SP-4 a SP-6

Se disolvió goma de diutano en agua con agitación para preparar una solución al 0,1 % en peso. A continuación, se añadieron PCE-1, nanopartículas de SiO_2, antiespumante, mezcla de polialquilenglicol, biocida y agua en la cantidad indicada en la tabla 1 a la mezcla agitada. La mezcla se agitó hasta que fue homogénea.

Preparación de SP-7 y SP-8

Se mezclaron PCE-1 y el agua en un vaso de precipitados, luego se agregaron nanopartículas de SiO_2, antiespumante, mezcla de polialquilenglicol y biocida en la cantidad indicada en la tabla 2 a la mezcla agitada. La mezcla se agitó con un agitador mecánico hasta que fue homogénea.

Preparación de SP-9 y SP-10

Se añadió goma de diutano a la solución de PCE-1 agitada y se agitó la mezcla hasta que la goma se disolvió por completo. A continuación, se añadieron agua, nanopartículas de SiO_2, antiespumante, mezcla de polialquilenglicol y biocida en la cantidad indicada en la tabla 2 a la mezcla agitada. La mezcla se agitó con un agitador mecánico hasta que fue homogénea.

5. Pruebas en hormigón

El rendimiento de las composiciones superplastificantes antiespumadas se probó en hormigón con y sin la adición de un agente incorporador de aire.

Los detalles sobre el hormigón se dan en la tabla 3. El contenido de aire, medido en intervalos de tiempo predefinidos, se da en las tablas 4 y 5. En la tabla 4 se muestra el contenido de aire sin agente incorporador de aire y en la tabla 5 se muestra el contenido de aire con agente incorporador de aire.

Tabla 3: Composición del hormigón

Componente	Cantidad
Tipo de cemento ASTM I/II (Holcim)	15,4 kg
Arena 0,07 - 4,75 mm	33,4 kg
Agregado grueso 2,37 - 25,4 mm	44,7 kg
Agua	6,24 kg

Preparación del hormigón

Se mezcló arena más agregado grueso y 9 0% del agua por 1 minuto en una mezcladora de tambor a una velocidad de 28 rpm, luego se agregó el cemento y se mezcló el hormigón por un minuto más, luego se agregó el resto del agua y se mezcló el hormigón a una velocidad de 28 rpm durante 3 minutos adicionales, finalmente se añadieron los aditivos en la cantidad indicada en la tabla 4 y la tabla 5 y se mezcló el hormigón durante 3 minutos adicionales a una velocidad de 28 rpm. Se detuvo la mezcladora y se tomaron muestras para las mediciones. A continuación, la velocidad de la mezcladora se ajustó a 8 rpm hasta la última medición y solo se detuvo para tomar muestras.

Resultados de la prueba

Tabla 4: Hormigón sin agente incorporador de aire. Contenido de aire inmediatamente después de mezclar y después de intervalos de tiempo definidos. El hormigón se produjo con 105 g de los aditivos acuosos SP-1, SP-4, SP-5 y SP-6, respectivamente; W/C = 0,405.

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Composición de superplastificante antiespumada	SP-1	SP-4	SP-5	SP-6
Minutos	Aire después de x min [%]			
0	7,8	3,0	2,8	2,5
20	10,0	3,2	3,3	2,6
40	9,6	3,5	3,2	2,8
60	7,3	3,2	3,3	3,0
80	7,5	3,0	2,9	2,6
Diferencia de contenido de aire máximo y mínimo	2,7	0,5	0,5	0,5

Tabla 5: Hormigón con agente incorporador de aire. Contenido de aire inmediatamente después de mezclar y después de intervalos de tiempo definidos. El hormigón fue producido con 105 g de los aditivos acuosos SP-1, SP-4, SP-5 y SP-6, respectivamente, y 1,0 g de Air-260 de Sika®; W/C = 0,405.

	Prueba 5	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8
Composición de superplastificante antiespumada	SP-1	SP-4	SP-5	SP-6
Minutos	Aire después de x min [%]			
0	9,2	5,0	5,5	5,4
20	16,0	8,0	8,6	7,6
40	17,0	9,0	9,0	7,3
60	18,0	10,0	9,7	7,2
80	17,5	9,9	9,2	7,4
Diferencia de contenido de aire máximo y mínimo	8,8	5,0	4,2	2,2

6. Pruebas con mortero

El rendimiento de las composiciones superplastificantes antiespumadas se probó en mortero con y sin adición de agente incorporador de aire.
La composición del mortero se da en la tabla 6. El descenso inicial y el contenido de aire, medidos en intervalos de tiempo predefinidos, se dan en las tablas 7 y 8. En la tabla 8 se muestra el contenido de aire sin agente incorporador de aire y en la tabla 9 se muestra el contenido de aire con agente incorporador de aire.

Tabla 6: Composición del mortero

Componente	Cantidad
Tipo de cemento ASTM I/II (Holcim)	972 g
Arena 0,07 - 4,75 mm	790 g
Arena 0,60 - 3,35 mm	2387 g
Agua	440 g

Preparación del mortero

Se mezclaron cemento y arena durante 1 minuto en una mezcladora Hobart a velocidad 1, luego se añadió agua con los aditivos en la cantidad indicada en las tablas 8 y 9 y se mezcló el mortero durante otros 3 minutos a velocidad 1.
Antes de cada medición, se volvió a mezclar el mortero a mano durante 30 segundos.

Resultados de la prueba

Tabla 7: Mortero sin agente incorporador de aire. Descenso directamente después de mezclar y contenido de aire inmediatamente después de mezclar y después de intervalos de tiempo definidos. El mortero se elaboró con 6,6 g de los aditivos acuosos SP-7, SP-9 y SP-10, respectivamente; W/C = 0,453.

	Prueba 9	Prueba 10	Prueba 11
Composición de superplastificante antiespumada	SP-7	SP-9	SP-10
Descenso después de mezclar [mm]	95	95	102
Minutos	Aire después de x min [%]		
0	4,6	3,2	2,5
20	3,5	3,3	2,7
40	3,9	3,2	3,1
60	3,8	3,4	3,0
Diferencia de contenido de aire máximo y mínimo	1,1	0,2	0,5

Tabla 8: Mortero con agente incorporador de aire. Descenso directamente después de mezclar y contenido de aire inmediatamente después de mezclar y después de intervalos de tiempo definidos. El mortero se produjo con 6,6 g de las mezclas acuosas SP-7, SP-9 y SP-10, respectivamente, y 0,06 g de Air-260 de Sika®; W/C = 0,453.

	Prueba 12	Prueba 13	Prueba 14
Composición de superplastificante antiespumada	SP-7	SP-9	SP-10
Descenso después de mezclar [mm]	111	105	102
Minutos	Aire después de x min [%]		
0	7,3	6,0	5,2
20	5,6	5,6	4,5
40	5,7	4,4	4,8
60	6,0	4,3	5,3
80	6,5	4,6	6,0
Diferencia de contenido de aire máximo y mínimo	1,7	1,7	0,8

Reivindicaciones

1. Composición acuosa que comprende
   - 5 a 75 % en peso de al menos un polímero aniónico,
   - 0,05 a 5 % en peso de al menos un antiespumante líquido insoluble en agua y
   - 0,005 a 3 % en peso de al menos un polisacárido soluble en agua,
   según el 100 % en peso de la composición acuosa.

2. Composición acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero aniónico se selecciona del grupo que comprende plastificantes, reductores de agua, superplastificantes y retenedores de manejabilidad.

3. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque al menos un polímero aniónico es un polímero aniónico tipo peine que comprende cadenas laterales de polialquilenglicol.

4. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el antiespumante líquido insoluble en agua es un éster de fosfato orgánico, especialmente fosfato de triisobutilo o fosfato de tributilo.

5. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polisacárido soluble en agua es un polisacárido microbiano, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en goma welan, goma xantano, goma de diutano y goma gellan, preferentemente goma de diutano.

6. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polisacárido se encuentra presente en 0,006 a 0,2 % en peso, preferentemente 0,007 a 0,15 % en peso, más preferentemente 0,008 a 0,1 % en peso, especialmente preferido 0,009 a 0,09 % en peso, según el 100 % en peso de la composición acuosa.

7. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además 0,05 a 5 % en peso, preferentemente 0,1 a 2 % en peso, más preferentemente 0,15 a 1 % en peso, incluso más preferentemente de 0,2 a 0,8 % en peso, especialmente 0,25 a 0,6 % en peso, nanopartículas inorgánicas, basadas en el 100 % en peso de la composición acuosa.

8. Composición acuosa según la reivindicación 7, caracterizada porque las nanopartículas inorgánicas son de sílice amorfa, especialmente sílice precipitada.

9. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizada porque las nanopartículas inorgánicas tienen un tamaño promedio de partícula por debajo de 100 nm, preferentemente por debajo de 80 nm, más preferentemente por debajo de 50 nm,

especialmente preferido por debajo de 30 nm, particularmente por debajo de 10 nm o incluso por debajo de 8 nm.

10. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5 % en peso de al menos un polialquilenglicol o derivado de polialquilenglicol con una solubilidad en agua de al menos 10 % en peso a 20 ºC.

11. Composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- 20 a 89 % en peso de agua,
- 5 a 75 % en peso de al menos un polímero aniónico,
- 0,05 a 5 % en peso de antiespumante líquido insoluble en agua,
- 0,005 a 3 % en peso de al menos un polisacárido soluble en agua,
- 0,05 a 5 % en peso de nanopartículas inorgánicas,
- 0,1 a 10 % en peso de al menos un polialquilenglicol soluble en agua o derivado de polialquilenglicol, y
- 0 a 10 % en peso de otros aditivos,

según el 100 % en peso de la composición acuosa.

12. Uso de la composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en composiciones aglutinantes inorgánicas, particularmente composiciones aglutinantes que comprenden cemento y/o yeso.

13. Composición aglutinante inorgánica que comprende la composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un agente incorporador de aire.

14. Composición aglutinante inorgánica según la reivindicación 13, caracterizada porque el aglutinante inorgánico es un aglutinante cementoso y la composición aglutinante inorgánica tiene un contenido de aire de 4 a 10 % medido directamente después de mezclar con agua.

15. Artículo moldeado, más particularmente un constituyente de una construcción, que se puede obtener curando una composición aglutinante inorgánica que comprende la composición acuosa de las reivindicaciones 1 a 11, después de mezclar con agua.

Resumen

La presente invención se refiere a una composición acuosa antiespumada que comprende - 5 a 75 % en peso de al menos un polímero aniónico, - 0,05 a 5 % en peso de al menos un antiespumante líquido insoluble en agua y- 0,005 a 3 % en peso de al menos un polisacárido, según el 100 % en peso de la composición. La composición proporciona un contenido predecible de aire en mortero y hormigón con aire incorporado y sin aire incorporado.