

## OXIALQUILAMINAS MODIFICADAS COMO AGENTES REDUCTORES DE LA CONTRACCIÓN EN COMPOSICIONES CEMENTOSAS

### Campo técnico

5 La invención se refiere al uso de un aducto como agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por secado en composiciones aglutinantes minerales. Además, la invención se refiere a un agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por secado, una composición que comprende un aglutinante mineral y un agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento  
10 por secado, así como un método para producir tal agente.

### Antecedentes de la técnica

Los expertos en la técnica saben desde hace mucho tiempo que los aglutinantes minerales, especialmente los aglutinantes cementosos, se encuentran sujetos a una contracción de  
15 volumen durante el proceso de fraguado y secado. Esta contracción es de gran importancia para el grado de adecuación para el uso, para una vida útil prolongada y para la resistencia del material de construcción endurecido, pues con frecuencia es la causa de la formación de grietas, del hundimiento de los enfoscados y otras fallas. De esta forma, por ejemplo, el agua, las sales disueltas y el aire penetran por grietas en el interior del hormigón, mortero,  
20 enfoscado o lechadas y favorecen la corrosión, por ejemplo, en las construcciones de hormigón armado. Además, la tensión cíclica provocada por las heladas y el deshielo, con la penetración no deseada de agua en el material de construcción, provoca tensiones mecánicas y fallos prematuros del material.

Por lo tanto, la industria de la construcción intenta limitar la contracción por secado y/o el  
25 agrietamiento por secado al mínimo a través de una amplia variedad de medidas diferentes. Se han realizado intentos para contrarrestar la contracción no solo a través de la forma en que se lleva a cabo la construcción y la elección de composiciones aglutinantes cementosas optimizadas, sino en los últimos tiempos en un grado mayor al añadir aditivos orgánicos. A principios de la década de 1980, se desarrollaron y utilizaron con éxito los primeros  
30 reductores de contracción en Japón. Desde entonces, se ha generalizado el uso de varios reductores de contracción como mezclas.

Por ejemplo, US 4,547,223 (Nihon Cement Ltd., Ltd.) describe el uso de polioxialquilenos que se preparan a partir de un alcohol que tiene de 1 a 7 átomos de carbono o un compuesto

cicloalifático con funcionalidad OH que tiene 5 o 6 átomos de carbono y contiene de 1 a 10 unidades monoméricas de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

WO 2015/027192 A2 (Tennessee Technology University et al.) describe una mezcla de cemento con un compuesto de alquilamina de bajo peso molecular o un compuesto de oxialquilamina para el que se demuestra la contracción autógena o la actividad reductora de contracción por secado. La mezcla incluye uno o más de (A) 2-butilaminoetanol, (B) butilmetilamina, (C) dietilmetilamina, (D) 3-etoxipropilamina o (E) 3-propoxipropilamina.

Sin embargo, muchos de los agentes reductores de la contracción por secado y/o del agrietamiento por secado tienen una o más desventajas. Por ejemplo, algunos agentes no son económicos debido a la alta dosificación y/o el costo de producción de estos, pueden interrumpir la acción de otros aditivos o retrasar la evolución de la resistencia de los sistemas cementosos.

Por tanto, aún existe la necesidad de desarrollar soluciones nuevas y mejoradas que reduzcan o superen los inconvenientes antes mencionados.

### **Descripción de la invención**

Proporcionar métodos y productos que no tengan los inconvenientes mencionados anteriormente es un objetivo de la presente invención. En particular, se proporcionarán métodos y productos beneficiosos para reducir o prevenir la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por secado de las composiciones aglutinantes minerales. Especialmente, los efectos negativos sobre las propiedades de los aglutinantes minerales, en particular sobre el desarrollo temprano de la resistencia y/o la trabajabilidad causados por los métodos y productos, serán lo más bajos posible. Además, los productos deberán poder obtenerse de la forma más económica posible.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el problema de la invención puede resolverse mediante el uso de acuerdo con la reivindicación 1. Por tanto, el aspecto principal de la invención es el uso de un aducto de una polieteramina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi como agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por contracción por secado en una composición aglutinante mineral.

Como se ha demostrado, los aductos de una polieteramina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi se pueden usar como agentes reductores de la contracción y/o agentes reductores del agrietamiento altamente efectivos en las composiciones aglutinantes minerales, especialmente en momentos iniciales de 2 horas a 3 días o 2 horas a 2 días (1

día = 24 horas). En dosis comparables, es posible lograr una reducción de la contracción que es al menos tan buena como con los agentes reductores de la contracción conocidos, mientras que el deterioro del desarrollo de la resistencia de composiciones de aglutinantes minerales se puede mantener en un nivel bastante bajo, especialmente en los momentos  
5 iniciales de 2 horas a 3 días o 1 día a 3 días. Además, la trabajabilidad del aglutinante mineral solo se ve afectada ligeramente por los aductos de la invención de una polieteteramina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi.

Así, cuando se utilizan aductos de una polieteteramina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi como agentes reductores de la contracción y/o del agrietamiento, se pueden producir  
10 composiciones aglutinantes minerales endurecidas de alta calidad, en particular morteros, lechadas y/o hormigones con baja tendencia al agrietamiento. Este tipo de composiciones endurecidas de alta calidad se pueden utilizar, por ejemplo, para aplicaciones exigentes con torres eólicas.

Además, se ha demostrado que los aductos de una polieteteramina y un compuesto de epoxi  
15 que contiene epoxi de la presente invención son compatibles con muchos dispersantes convencionales y otros aditivos para hormigón.

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

### **Formas de realizar la invención**

Un primer aspecto de la invención se refiere al uso de un aducto de una polieteteramina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi como agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por secado en una composición aglutinante mineral,  
25 especialmente en una composición de mortero, lechada u hormigón.

En el presente contexto, "contracción por secado" se refiere a la reducción de volumen de las composiciones aglutinantes minerales endurecidas o endurecedoras, especialmente mortero de endurecimiento, lechada u hormigón, debido a la pérdida de agua interna hacia el medio ambiente, especialmente durante el secado o endurecimiento de la composición  
30 aglutinante mineral. En particular, la contracción por secado se mide de acuerdo con la norma ASTM C596 – 09 (2017).

Por tanto, un agente reductor de la contracción por secado es, por ejemplo, una sustancia que, cuando se añade a una composición de aglutinante mineral y se compara con un control

sin el agente, pero con una composición de aglutinante mineral idéntica por lo demás, conduce a una reducción de la contracción por secado de la composición aglutinante mineral endurecedora.

"Agrietamiento por secado" se refiere a la formación de grietas en composiciones aglutinantes minerales endurecidas o endurecedoras, especialmente en mortero, lechada u hormigón endurecidos, durante el secado o endurecimiento de la composición aglutinante mineral. Especialmente, como medida para el agrietamiento por secado, se toma la edad al momento del agrietamiento que se mide de acuerdo con la norma ASTM C 1581-04 596 – 09.

Por tanto, un agente para reducir el agrietamiento por secado es, por ejemplo, una sustancia que, cuando se añade a una composición de aglutinante mineral y se compara con un control sin el agente, pero con una composición de aglutinante mineral idéntica por lo demás, conduce a una formación de grietas reducida o a una extensión de la edad al momento del agrietamiento de la composición aglutinante mineral endurecedora.

Especialmente, el aducto de una polietereamina y un compuesto de epoxi que contiene epoxi se usa como un agente reductor de la contracción por secado y/o para reducir el agrietamiento por secado en una composición de aglutinante mineral en el intervalo de 2 horas a 28 días, particularmente en el intervalo de 5 horas a 8 días, especialmente de 4 a 5 días o de 5 a 48 horas, después de mezclar la composición de aglutinante mineral.

El término "aglutinante mineral" denota, por ejemplo, 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 aglomerante hidráulico (por ejemplo, una cal hidráulica o un cemento), un aglutinante hidráulico latente (por ejemplo, escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, cenizas volantes) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal cálcica).

Los términos "aglutinante cementoso" o "composición aglutinante cementosa" indican en la presente, por ejemplo, un aglutinante o una composición aglutinante que tiene una proporción de al menos 5 % en peso, por ejemplo, al menos 20 % en peso, por ejemplo, al menos 35 % en peso, por ejemplo, al menos 65 % en peso de clínker de cemento. El clínker de cemento puede ser un clínker de cemento Portland. En el presente contexto, el clínker de cemento puede denotar un clínker de cemento molido.

Una "composición aglutinante mineral" es una composición que comprende un aglutinante mineral y de forma opcional otros componentes, especialmente, agregados, mezclas y/o agua.

Por ejemplo, el aglutinante mineral o la composición aglutinante contiene un aglutinante hidráulico, por ejemplo, un cemento. Puede utilizarse un cemento que tenga una proporción de clínker de cemento > 35 % en peso. Por ejemplo, el cemento es del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V (de acuerdo con la norma EN 197-1). Una proporción del aglutinante hidráulico en todo el aglutinante mineral puede ser de al menos 5 % en peso, por ejemplo, al menos 20 % en peso, por ejemplo, al menos 35 % en peso, por ejemplo, al menos 65 % en peso. De acuerdo con una modalidad ilustrativa, el aglutinante mineral consta de al menos un 95 % en peso de aglutinante hidráulico, por ejemplo, clínker de cemento. El aglutinante o la composición aglutinante puede contener o constar de otros aglutinantes.

Se trata, por ejemplo, de aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, por ejemplo, escoria, cenizas volantes y/o polvo de sílice. Asimismo, la composición aglutinante puede contener sustancias inertes, como por ejemplo caliza, harinas de cuarzo y/o pigmentos. En una modalidad ilustrativa, el aglutinante mineral contiene 5-95 % en peso, por ejemplo, 5-65 % en peso, por ejemplo, 15-35 % en peso de aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes, relativo al contenido total de aglutinante mineral. Los aglutinantes latentes hidráulicos y/o puzolánicos ventajosos son escoria y/o cenizas volantes.

En una modalidad ilustrativa, el aglutinante mineral contiene un aglutinante hidráulico, en particular un cemento o clínker de cemento, y un aglutinante hidráulico y/o puzolánico latente, preferiblemente escoria y/o cenizas volantes. La proporción de aglutinante hidráulico y/o puzolánico latente en la presente puede ser de 5-65 % en peso, por ejemplo, 15-35 % en peso, con al menos 35 % en peso, por ejemplo, al menos 65 % en peso de aglutinante hidráulico, relativo al contenido total de aglutinante mineral.

Especialmente, la composición de aglutinante mineral es una composición de mortero, lechada u hormigón que comprende un aglutinante mineral, agregados y agua. Relativo al contenido de sólidos al momento del mezclado, la composición de aglutinante mineral comprende, por ejemplo, 5-25 % en peso, en particular 10-20 % en peso, de aglutinante mineral, especialmente cemento, y 75-95 % en peso, en particular 80-90 % en peso, de agregados, especialmente arena, grava y/o material rocoso.

Por ejemplo, especialmente al momento de la mezcla, una relación de peso de agua a aglutinante mineral puede encontrarse en el intervalo de 0,25 a 0,8, por ejemplo, de 0,3 a 0,6, por ejemplo, de 0,35 a 0,5. Tales composiciones aglutinantes se pueden procesar directamente como mezclas de mortero, mezclas de lechada o mezclas de hormigón.

Los nombres de sustancias que comienzan con "poli", como poliéter, suelen denotar sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen en su nombre por molécula.

Una "polieteramina" es una sustancia que comprende una cadena principal de poliéter así como al menos un grupo amina. Un poliéter en particular es un polímero con al menos dos unidades monoméricas repetidas que contienen cada una un grupo éter.

En particular, la polieteramina comprende o consta de un poli(óxido de alquileo) terminado en amina, especialmente un poli(óxido de propileno) terminado en amina.

Preferiblemente, la polieteramina es una monoamina y/o una diamina, especialmente una diamina.

Especialmente, preferiblemente, el o los grupos amina en la polieteramina son grupos amina primaria.

Ventajosamente, la polieteramina comprende o consta de una diamina de poli(óxido de propileno), mediante la cual cualquier lado de una cadena principal de poli(óxido de propileno) se encuentra terminado en amina, especialmente con grupos amina primaria.

Un peso molecular ( $M_n$ ) de la polieteramina es preferiblemente de 100-10.000 g/mol, especialmente de 150-7000 g/mol, en particular 200-5000 g/mol.

En el presente contexto, el peso molecular de aductos o polímeros denota el peso molecular promedio en número  $M_n$  que se determina típicamente por GPC contra poliestireno como estándar.

En particular, la polieteramina tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I:



mediante el cual

EO = óxido de etileno,

PO = óxido de propileno,

$R^1$  = H o un grupo alquilo con 1-5 átomos de carbono, especialmente H o un grupo isopropilo, preferiblemente H,

$R^2$  = H o un grupo alquilo con 1-5 átomos de carbono, especialmente H,

$R^3$  = grupo alquilo con 1-5 átomos de carbono, un grupo de fórmula  $-NR^1R^2$  o un grupo de fórmula  $-CH_2-CH(CH_3)-NR^1R^2$ ,

a = 0-4, especialmente 2-3,

b = 0-4, especialmente 2-3,

x = 0-100, especialmente 1-10,

y = 0-100, especialmente 1-10,

z = 0-100, especialmente 1-10.

En una forma de modalidad especial,  $R^1 = \text{isopropilo}$  y  $R^2 = \text{H}$ . En este caso, el grupo amina se encuentra presente en forma de un grupo amina secundario.

5 Las polieteteraminas de acuerdo con la fórmula I en donde  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = -\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $a = b = 0$ ,  $x = 2-100$ , especialmente 2-70 e  $y = z = 0$  son especialmente preferidas. Estas son diaminas de poli(óxido de propileno) que terminan en cada extremo con un grupo amina primaria. Se ha demostrado que este tipo de polieteteraminas son especialmente adecuadas en el presente contexto.

10 Las polieteteraminas preferidas son productos de la aminación de polioxialquilendiolos y/o polioxialquilentrioles y se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre Jeffamine® (de Huntsman), con el nombre de Polyetheramine (de BASF) o con el nombre de PC Amine® (de Nitroil).

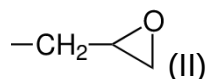
15 Las polioxialquilendiaminas especialmente adecuadas son Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® D-4000, Jeffamine® HK-511, Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-900, Jeffamine® ED -2003, Jeffamine® XTJ-568, Jeffamine® XTJ-569, Jeffamine® XTJ-523, Jeffamine® XTJ-536, Jeffamine® XTJ-542, Jeffamine® XTJ-559, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® EDR-176; Polieteteramina D 230, Polieteteramina D 400 y Polieteteramina D 2000, PC Amine® DA 250, PC Amine® DA 400, PC  
20 Amine® DA 650 y PC Amine® DA 2000.

Las polioxialquilentriaminas especialmente adecuadas se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Jeffamine® (de Huntsman), con el nombre Polyetheramine (de BASF) o con el nombre PC Amine® (de Nitroil), por ejemplo Jeffamine® T 403, Jeffamine® T 3000, Jeffamine® T 5000; Polieteteramina T403, Polieteteramina T5000 y PC Amine® TA 403.

25 Un compuesto que contiene epoxi es un compuesto químico que comprende al menos un grupo epóxido. Preferiblemente, el compuesto que contiene epoxi es un compuesto orgánico.

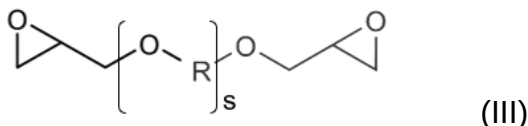
El compuesto que contiene epoxi preferiblemente comprende o consta de un monoepóxido y/o un diepóxido y/o un triepóxido. Esto significa que el compuesto que contiene epoxi  
30 comprende exactamente 1, 2 o 3 grupos epóxidos, respectivamente.

Preferiblemente, el compuesto que contiene epoxi comprende o consta de un éter de glicidilo, especialmente un éter de alquil glicidilo. El término "glicidilo" representa un grupo de fórmula II:



Preferiblemente, la sustancia que contiene epoxi comprende o consta de un diglicidiléter y/o un triglicidiléter, especialmente un diglicidiléter de un diol alifático y/o un triglicidiléter de un triol alifático.

- 5 La sustancia que contiene epoxi tiene preferiblemente una estructura de acuerdo con la fórmula III:



mediante la cual

R = grupo alquilo con 1-10 átomos de carbono,

10 s = 0 o 1.

El peso molecular del compuesto que contiene epoxi es preferiblemente de 50-2000 g/mol, especialmente de 75-1000 g/mol, en particular de 100-500 g/mol, por ejemplo de 120-300 g/mol.

15 Especialmente, en la fórmula III, R = grupo alquilo con 2-7 átomos de carbono, en particular 3-6 átomos de carbono y s = 1.

El compuesto que contiene epoxi puede, por ejemplo, seleccionarse de:

- un éter de glicidil de un diol C2 a C30 saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, octanodiol, un polipropilenglicol, dimetilolciclohexano, neopentilglicol o dibromoneopentilo,
- un éter de glicidilo de un poliol tri o tetrafuncional, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, cíclico o de cadena abierta tal como aceite de ricino, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol o glicerol, y glicerol alcoxilado o trimetilolpropanico alcoxilado,
- 25 - éter de glicidilo fenil, éter de glicidilo cresil, éter de glicidilo p-n-butilfenil, éter de glicidilo p-terc-butilfenil, éter de glicidilo nonilfenil, éter de glicidilo alil, éter de glicidilo butil, éter de glicidilo hexil, éter de 2-etil-glicidilo y éter de glicidilo de alcoholes glicidilos naturales, por ejemplo éter de alquil glicidilo C8 a C10 o éter de alquil glicidilo C12 a C14.

Los compuestos que contienen epoxi muy preferidos se seleccionan entre éter de alquil glicidilo C12 a C14, éter de diglicidil neopentil glicol y/o glicerina éter de triglicidil, especialmente éter de diglicidil neopentil glicol.

30

De acuerdo con otra modalidad preferida, la polieteramina comprende o consta de una diamina poli(óxido de propileno) y la sustancia que contiene epoxi comprende o consta de un diglicidiléter de un diol alifático, especialmente diglicidiléter neopentilglicol.

En el aducto, preferiblemente, un grupo amina de la polieteramina y un grupo epóxido de la sustancia que contiene epoxi se encuentran conectados en forma de un grupo aminoalcohol, especialmente un grupo  $\beta$ -aminoalcohol.

El aducto se obtiene en particular por alcoxilación del grupo amina de la polieteramina con el grupo epóxido de la sustancia que contiene epoxi.

Preferiblemente, en el aducto, una proporción molar de la polieteramina a la sustancia que contiene epoxi es (0,5-1,5):1, en particular (0,8-1,3):1, especialmente (0,9-1,1):1 o 1:1. En particular, el aducto comprende o consta de un aducto 1:1 de la polieteramina y la sustancia que contiene epoxi.

En particular, en el aducto, una proporción molar de la polieteramina a la sustancia que contiene epoxi es (1,5-2,5):1, en particular (1,8-2,3):1, especialmente (1,9-2,1):1 o 2:1, En el aducto, preferiblemente, en promedio 1,5-2,5, en particular 1,8-2,3, especialmente 1,9-2,1 o 2, las polieteraminas se encuentran interconectadas por 1 molécula de la sustancia que contiene epoxi.

De acuerdo con otra modalidad preferida, el aducto es parte de una composición que comprende polieteramina libre o sin reaccionar. Por tanto, en particular, la polieteramina es la misma que aquella incorporada en el aducto.

De este modo, en particular, una proporción molar de polieteramina libre o sin reaccionar relativo al aducto es de 2:1-15:1, especialmente 3:1-10:1, en particular 4:1-9:1, por ejemplo 5:1-8:1.

El agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por contracción se usa ventajosamente en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, por ejemplo del 0,1-7 % en peso, especialmente del 0,3-4 % en peso, por ejemplo 0,5-3 % en peso, particularmente 0,6-1,7 % en peso, relativo al peso total de la composición.

El agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por contracción se puede utilizar en combinación con al menos un aditivo, por ejemplo, un aditivo de hormigón y/o un aditivo de mortero. El al menos un aditivo comprende, por ejemplo, un agente antiespumante, un tinte, un conservante, un plastificante, un agente retardante, un agente formador de poros de aire, un agente reductor de la contracción y/o un inhibidor de la corrosión o combinaciones de estos.

El al menos un aditivo contiene preferiblemente un plastificante. Este último contiene, en particular, un policarboxilato, por ejemplo un éter de policarboxilato. Especialmente, el plastificante es un polímero de peine que comprende un esqueleto de policarboxilato con cadenas laterales de poliéter unidas a él. Las cadenas laterales pueden unirse al esqueleto de policarboxilato mediante grupos éster, éter y/o amida.

Los éteres de policarboxilato y los métodos de fabricación se describen, por ejemplo, en EP 1 138 697 B1 de la página 7, línea 20 a la página 8, línea 50, así como en sus Ejemplos, o en EP 1 061 089 B1 de la página 4, línea 54 a la página 5, línea 38, así como en sus Ejemplos. Como se describe en EP 1 348 729 de la página 3 a la página 5, así como en sus Ejemplos, el polímero en forma de peine se puede producir en el estado de agregado sólido. La descripción de los documentos anteriores se incorpora a la presente a modo de referencia.

Estos polímeros de peine también son comercializados por Sika Schweiz AG bajo el nombre comercial de la serie ViscoCrete®.

Si se encuentra presente, el plastificante puede constituir una proporción de 0,01-6 % en peso, por ejemplo, 0,1-4 % en peso, por ejemplo, 0,5-3 % en peso, relativo al aglutinante mineral. Debido a la combinación con el plastificante, se puede mejorar la procesabilidad de la composición aglutinante y al mismo tiempo se consiguen resistencias a la compresión más altas. Como se ha demostrado, los plastificantes apenas tienen influencia negativa o ninguna influencia negativa sobre el efecto del agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado.

El agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado se puede añadir antes o durante la mezcla al aglutinante mineral.

Por ejemplo, el agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado puede mezclarse con el agua de mezcla y añadirse con este último al aglutinante mineral durante el mezclado. También es posible mezclar el agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado directamente con el aglutinante mineral antes de añadir el agua de mezcla, y añadir el agua de mezcla solo posteriormente. La adición del agua de mezcla también puede ocurrir en la presente con un retraso de tiempo, por ejemplo, horas, días o incluso meses después.

En una modalidad especial, el agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado también se puede pulverizar sobre un aglutinante mineral en polvo y/o sobre la composición en forma de polvo.

Un aspecto adicional de la presente invención se encuentra relacionado con un método para producir un agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por contracción por secado en composiciones aglutinantes minerales, mediante el cual el método comprende la etapa de formar un aducto mediante la reacción de una polieteteramina y una sustancia que  
5 contiene epoxi.

Preferiblemente, en el método, un grupo amina de la polieteteramina se alcoxila con un grupo epóxido de la sustancia que contiene epoxi.

Especialmente, una proporción molar de la polieteteramina a la sustancia que contiene epoxi es de 2:1 a 15:1, especialmente 5:1-12:1, en particular 7:1-9:1.

10 En el método, la polieteteramina se hace reaccionar preferiblemente con la sustancia que contiene epoxi a una temperatura de 25-95 °C, especialmente 40-75 °C, en particular 50-70 °C, por ejemplo 55-65 °C.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo con la ausencia de un disolvente, especialmente con la ausencia de un disolvente que sea reactivo con los grupos epoxi.

15 Un aspecto adicional de la presente invención se encuentra relacionado con un agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado en composiciones aglutinantes minerales que comprenden un aducto de una polieteteramina y una sustancia de epoxi que contiene epoxi como se describe anteriormente, o que comprende un agente que se obtiene o se puede obtener mediante un método como se describe anteriormente.

20 Preferiblemente, el agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado en composiciones aglutinantes minerales comprende adicionalmente polieteteramina libre o sin reaccionar. Por tanto, en particular, la polieteteramina es la misma que aquella incorporada en el aducto.

En particular, una proporción molar de polieteteramina libre o sin reaccionar relativo al aducto  
25 es de 2:1-15:1, especialmente 3:1-10:1, en particular 4:1-9:1, por ejemplo 5:1-8:1.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición, en particular una composición de mortero, hormigón o lechada, que comprende un aglutinante mineral y un agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado en composiciones aglutinantes minerales como se describió anteriormente.

30 El aglutinante mineral puede encontrarse, por ejemplo, en forma seca o en forma de una composición aglutinante, que se ha hecho fluida con agua de mezcla o endurecida.

Especialmente, la composición de aglutinante mineral se define como se describe anteriormente.

El agente reductor de la contracción por secado y/o el agrietamiento por secado se encuentra presente ventajosamente en la composición en una cantidad de 0,01-10 % en peso, por ejemplo, 0,1-7 % en peso, especialmente 0,5-4 % en peso, por ejemplo 1-3 % en peso, relativo al peso total de la composición.

5 Además, se encuentra presente ventajosamente un aditivo como aquel descrito anteriormente. El aditivo puede comprender un plastificante, por ejemplo, un éter de policarboxilato. Si se encuentra presente, el plastificante puede incluir una proporción de 0,01-6 % en peso, por ejemplo, 0,1-4 % en peso, por ejemplo, 0,5-3 % en peso, relativo al aglutinante mineral.

10 En una modalidad ilustrativa adicional, la composición contiene agregados sólidos adicionales, por ejemplo, grava, arena y/o material rocoso. Las composiciones correspondientes se pueden utilizar, por ejemplo, como mezclas de mortero, mezclas de hormigón o mezclas de lechada.

Por ejemplo, la composición contiene además agua, en donde la relación de peso de agua a aglutinante mineral puede encontrarse en el intervalo de 0,25-0,8, por ejemplo, 0,3-0,6, por ejemplo, 0,35-0,5. Tales composiciones aglutinantes se pueden procesar directamente como mezclas de mortero, mezclas de hormigón o mezclas de lechada.

Especialmente, la composición de aglutinante mineral es una composición de mortero, hormigón o lechada que comprende un aglutinante mineral, agregados y agua. Relativo al contenido de sólidos al momento del mezclado, la composición de aglutinante mineral comprende, por ejemplo, 5-25 % en peso, en particular 10-20 % en peso, de aglutinante mineral, especialmente cemento, y 75-95 % en peso, en particular 80-90 % en peso, de agregados, especialmente arena, grava y/o material rocoso.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un cuerpo moldeado que se puede obtener mediante el curado de una composición de aglutinante mineral como se describe anteriormente después de la adición de agua. El cuerpo moldeado así producido puede tener en la presente casi cualquier forma y puede ser, por ejemplo, un componente de una estructura, tal como, por ejemplo, un edificio, mampostería o un puente.

Otras modalidades ventajosas y combinaciones de características de la invención surgirán de las siguientes modalidades ilustrativas y de la totalidad de las reivindicaciones de la patente.

### Modalidades ilustrativas

# 1. Preparación de aductos de polieteteraminas y compuestos que contienen epoxi.

Se han preparado varios aductos **P1**, **P2**, **P3** y **P4** de compuestos que contienen epoxi con polieteteraminas. Específicamente, para producir el aducto **P1**, en un primer paso, se mezcló 11,1 g de éter de diglicidil de neopentilglicol y 88,9 g de Jeffamine D-230 (adquirido de Huntsman) a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación, mientras se agitaba la mezcla de reacción, la mezcla se calentó a una temperatura de 60 °C dentro de los 10 minutos. Después, la temperatura de reacción aumentó espontáneamente a 75 °C durante aproximadamente 10 minutos y luego bajó a 60 °C. Se continuó agitando durante otros 90 minutos. Luego se apagó el calentamiento para que la mezcla de reacción pudiera enfriarse a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se diluyó con agua (30 % en peso de agua relativa al peso total de la mezcla de reacción). El aducto así obtenido se denominó **P1**.

Los aductos **P2**, **P3** y **P4** se han producido de forma similar con los componentes y proporciones expresados en la Tabla 1. Se ha proporcionado **R1**, que es un agente reductor de la contracción conocido de la técnica previa (no de acuerdo con la invención), a modo de comparación.

Tabla 1: Resumen de los aductos **P1-P4**.

| Componente (M <sub>w</sub> )                                     | R1    | P1     | P2     | P3     | P4     |
|------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Éter de diglicidilo de neopentilglicol* (216 g/mol)              | -     | 11,1 g |        | 4,8 g  | 2,0 g  |
| Éter de glicerina de triglicidil* (260 g/mol)                    | -     | -      | 9,1 g  | -      | -      |
| Jeffamine D-230 <sup>#</sup> (230 g/mol)                         | -     | 88,9 g | 90,9 g | -      | -      |
| Jeffamine D-400 <sup>#</sup> (400 g/mol)                         | -     | -      | -      | 95,2 g | -      |
| Jeffamine D-4000 <sup>#</sup> (4000 g/mol)                       | -     | -      | -      | -      | 98,0 g |
| Neopentilglicol                                                  | 100 g | -      | -      | -      | -      |
| Relación molar de polieteteramina a compuesto que contiene epoxi | -     | 7,5    | 11,3   | 10,0   | 2,7    |

\* = compuesto que contiene epoxi

<sup>#</sup> = polieteteramina (diamina poli(óxido de propileno), terminada con grupos amina primaria)

Todos los aductos **P1-P4**, así como la sustancia de referencia **R1**, se proporcionaron en forma de una solución acuosa con un contenido de agua del 30 % en peso relativo al peso total de la composición.

## 5 2. Pruebas de aglutinantes minerales

### 2.1 Composiciones de hormigón

Los aductos se probaron en mezclas de hormigón. Para ello, se utilizó un hormigón con la composición seca como se especifica en la Tabla 2.

10 *Tabla 2: Mezclas de hormigón seco*

| Componente       | Cantidad |
|------------------|----------|
| Cemento          | 420 g    |
| Arena            | 333 g    |
| Áridos (< 13 mm) | 1330 g   |

El cemento utilizado fue un cemento Portland (OPC tipo I). Las arenas, los agregados y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en un mezclador Hobart. El agua de mezcla, en donde se disolvió o dispersó uno de los aductos, así como un superplastificante (Sika  
 15 ViscoCrete® SR-41; una solución acuosa de un éter de policarboxilato con un contenido sólido de aproximadamente 45 % en peso), se añadió en el transcurso de 30 segundos y se mezcló durante otros 4,5 minutos. El tiempo total de mezclado en húmedo fue de 5 minutos. La cantidad de agua se eligió para obtener una relación de agua a cemento (w/c) de 0,46. A los aductos se les añadió una fracción de 1,5 % en peso y una proporción de  
 20 superplastificante fue de 0,5 % en peso, en cada caso relativo al peso total de la composición de hormigón.

### 2.2 Composición del mortero

Se han realizado más pruebas con un mortero autonivelante estándar de alta resistencia en lugar de las mezclas de hormigón descritas anteriormente. De este modo, los aductos se  
 25 añadieron con el agua de mezcla en varias concentraciones, como se indica en la Tabla 4 (ver la sección de resultados, capítulo 2.4).

### 2.3 Métodos de prueba

Para determinar la efectividad de los aductos, se midió el tiempo de agrietamiento del hormigón como se describe en el capítulo 2.1 anterior de acuerdo con la norma ASTM C

1581-04 596 – 09 y la contracción (desplazamiento) se midió de acuerdo con la norma ASTM C596 – 09 (2017). El curado de las probetas de hormigón se realizó a 21 °C y 50 % de humedad.

Además, el asentamiento de las mezclas de hormigón se midió de acuerdo con BS EN 12350-2 inmediatamente después de añadir el agua.

Además, la resistencia a la compresión de las mezclas de hormigón se determinó 1 día y 3 días después de añadir agua a las mezclas de hormigón. La prueba para determinar la resistencia a la compresión (en MPa) se realizó de acuerdo con las normas BS EN 12390-1 a 12390-4.

## 2.4 Resultados

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos con las composiciones de hormigón descritas en el capítulo 2.1. Se debe tener en cuenta que la prueba **R0** sin aducto y la prueba con la sustancia **R1** (no de acuerdo con la invención) se han realizado a modo de comparación.

Tabla 3: Resumen de resultados en composiciones de hormigón

| Aducto →<br>↓ Propiedades aglutinantes minerales   | R0      | R1      | P1      | P2      |
|----------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Flujo de asentamiento [cm]                         | 35      | 34      | 33      | 30      |
| Resistencia a la compresión [MPa] después de 1 día | 218     | 141     | 165     | 166     |
| después de 3 días                                  | 375     | 282     | 291     | 285     |
| Tiempo hasta el agrietamiento [días]               | 8,4     | 14,3    | 15,2    | 16,6    |
| Contracción después de 1 día                       | -       | -       | -       | -       |
| después de 3 días                                  | 0,006 % | 0,000 % | 0,000 % | 0,002 % |
| después de 5 días                                  | -       | -       | -       | -       |
|                                                    | 0,042 % | 0,020 % | 0,025 % | 0,027 % |
|                                                    | -       | -       | -       | -       |
|                                                    | 0,060 % | 0,035 % | 0,040 % | 0,045 % |

Es evidente a partir de la Tabla 3 que los aductos **P1** y **P2**, ambos de acuerdo con la invención, son muy beneficiosos en términos de reducir la contracción por secado así como para reducir el agrietamiento por contracción por secado. Además, en comparación con el

agente reductor de contracción de la técnica anterior probado (**R1**), el desarrollo temprano de la resistencia después de 1 y 3 días se ve claramente menos afectado por los agentes **P1** y **P2** de la invención. Al mismo tiempo, la trabajabilidad (flujo de asentamiento) se puede mantener a un nivel alto.

- 5 La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos al utilizar los aductos de la invención en diversas concentraciones, en composiciones de mortero como se describe en el capítulo 2.2.

*Tabla 4: Resumen de resultados en composiciones de mortero de alta resistencia*

| Aducto                    | R0     | P1     |        |        |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Concentración [% en peso] | -      | 0,1    | 0,2    | 0,3    | 0,5    | 0,7    |
| <b>Contracción [%]</b>    |        |        |        |        |        |        |
| después de 2 horas        | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| después de 5 horas        | 0,0265 | 0,0303 | 0,0243 | 0,0059 | 0,0026 | 0,0102 |
| después de 10 horas       | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| después de 24 horas       | 0,2055 | 0,1585 | 0,1564 | 0,0580 | 0,0508 | 0,0579 |
| después de 48 horas       | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
|                           | 0,2805 | 0,1988 | 0,1943 | 0,0965 | 0,0953 | 0,0839 |
|                           | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
|                           | 0,2925 | 0,2063 | 0,2039 | 0,0961 | 0,0949 | 0,0837 |
|                           | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
|                           | 0,3141 | 0,2251 | 0,2193 | 0,1034 | 0,1071 | 0,0934 |

- 10 Es evidente a partir de la Tabla 4 que el aducto **P1** de acuerdo con la invención es muy beneficioso en términos de reducción de la contracción por secado, especialmente en los momentos iniciales, es decir, de 5 a 48 horas después de mezclar la composición de mortero. Como entenderá un experto en la técnica, la presente descripción se puede emplear en otras formas específicas sin apartarse de su espíritu o características esenciales. Por tanto, las
- 15 modalidades descritas actualmente se consideran en todos los aspectos ilustrativas y no restrictivas.

Por ejemplo, en lugar de la adición de los aductos con el agua de mezcla, o alternativamente a esta, como se describe en el capítulo 2.2 anterior, los aductos también se pueden añadir

al mortero o al hormigón antes de añadir el agua de mezcla, por ejemplo, al rociar el aducto sobre la arena durante la preparación del mortero.

Además, los aductos se pueden preparar sin agua en estado sólido. En este caso, los aductos pueden, por ejemplo, añadirse directamente al mortero en forma de polvo seco.

## Reivindicaciones

1. Un aducto de una polieteteramina y un compuesto que contiene epoxi actuando como agente reductor de la contracción por secado y/o reductor del agrietamiento por secado en una composición aglutinante mineral.
2. El aducto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la polieteteramina comprende o consta de un poli(óxido de alquilenos) terminado en amina, especialmente un poli(óxido de propileno) terminado en amina, en particular una diamina poli(óxido de propileno).
3. El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el peso molecular  $M_w$  de la polieteteramina es de 100-10.000 g/mol, especialmente de 150-7000 g/mol, en particular de 200-5000 g/mol.
4. El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-3, mediante el cual la sustancia que contiene epoxi comprende o consta de un éter de glicidilo, especialmente un éter de alquil glicidilo.
5. El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-4, mediante el cual la sustancia que contiene epoxi comprende o consta de un éter de diglicidil y/o un éter de triglicidil, especialmente un éter de diglicidil de un diol alifático y/o un éter de triglicidil de un triol alifático.
6. El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el peso molecular del compuesto que contiene epoxi es de 50-2000 g/mol, especialmente de 75-1000 g/mol, en particular de 100-500 g/mol, por ejemplo 120-300 g/mol.
7. El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-6, mediante el cual la polieteteramina comprende o consta de una diamina poli(óxido de propileno) y la sustancia que contiene epoxi comprende o consta de un éter de diglicidil de un diol alifático, especialmente éter de diglicidil de neopentilglicol.

**8.** El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde, en el aducto, un grupo amina de la polieteteramina y un grupo epóxido de la sustancia que contiene epoxi se encuentran conectados en forma de un grupo aminoalcohol, especialmente un grupo  $\beta$ -aminoalcohol.

5

**9.** El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde, en el aducto, una proporción molar de la polieteteramina a la sustancia que contiene epoxi es (1,5-2,5):1, en particular (1,8-2,3):1, especialmente (1,9-2,1):1 o 2:1.

10 **10.** El aducto de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el aducto es parte de una composición que comprende polieteteramina libre o sin reaccionar.

15 **11.** Método para producir un agente reductor de la contracción por secado y/o reductor del agrietamiento por secado mediante el cual el método comprende la etapa de formar un aducto mediante la reacción de una polieteteramina y una sustancia que contiene epoxi, especialmente en donde un grupo amina de la polieteteramina se alcoxila con un grupo epóxido de la sustancia que contiene epoxi.

20 **12.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la proporción molar de la polieteteramina a la sustancia que contiene epoxi es de 2:1 a 15:1, especialmente 5:1-12:1, en particular 7:1-9:1.

25 **13.** Agente reductor de la contracción por secado y/o reductor del agrietamiento por secado en composiciones aglutinantes minerales, que comprende un aducto de una polieteteramina y una sustancia que contiene epoxi como se describe en cualesquiera de las reivindicaciones 1-10, o que comprende un agente que se obtiene o se puede obtener mediante un método de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 11-12.

30 **14.** Agente de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende adicionalmente polieteteramina libre o sin reaccionar, en donde, en particular, una proporción molar de polieteteramina libre o sin reaccionar relativa al aducto es de 2:1-15:1, especialmente 3:1-10:1, en particular 4:1-9:1, por ejemplo 5:1-8:1.

**15.** Composición, en particular una composición de mortero u hormigón, que comprende un aglutinante mineral y un agente reductor de la contracción por secado y/o reductor del agrietamiento por secado en composiciones de aglutinante mineral como se describe en cualesquiera de las reivindicaciones 1-10 o 13-14.

## **Resumen**

Un aducto de polieteteramina y un compuesto que contiene epoxi se utiliza como agente reductor de la contracción por secado y/o agrietamiento por secado en una composición aglutinante mineral.