



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 124**

51 Int. Cl.:

C08F 290/04 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01) **C08F 265/02** (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01) **C08F 265/00** (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01) **C08F 220/00** (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07755486 .3**

96 Fecha de presentación : **16.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2016108**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54

Título: **Preparación de polímeros ramificados con forma de peine.**

30

Prioridad: **09.05.2006 US 430758**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73

Titular/es: **COATEX S.A.S.**
35, rue Ampère - Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR

72

Inventor/es: **Liotta, Frank, J., Jr. y**
Shawl, Edward, T.

74

Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 367 124 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

Preparación de polímeros ramificados con forma de peine

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a polímeros ramificados con forma de peine. Más particularmente, la invención se refiere a polímeros ramificados con forma de peine que presentan un menor arrastre de aire en la mezcla de cemento.

10

Antecedentes de la invención

Los agentes reductores de agua reducen la cantidad de agua que se necesita en las mezclas de cemento, al tiempo que se mantiene una buena capacidad de procesado y consistencia. Los sulfonatos de lignina y los condensados de sulfonato de naftaleno-formaldehído se han usado ampliamente como agentes reductores de agua. Estos agentes reductores de agua convencionales se encuentran fácilmente disponibles y relativamente no son caros. No obstante, se usan en dosificaciones elevadas.

15

Por el contrario, los agente reductores de agua polímeros nuevamente desarrollados ofrecen un elevado rendimiento pero son más caros de preparar. La patente de EE.UU. N°. 4.814.014, por ejemplo, muestra el modo de injertar monómeros insaturados etilénicamente en un poliéter. El copolímero injertado se usa en una dosificación baja. Desafortunadamente, se contamina con una parte grande de poliéter no injertado y homopolímero etilénico. Debido a que estos polímeros no injertados no funcionan como agentes reductores de agua, disminuyen la eficacia del producto.

20

25

Los copolímeros ramificados con forma de peine de ácido acrílico y macromonómeros de poliéter se han usado como agentes reductores de agua de alta eficacia (véase documento US-A-5.834.576). Los copolímeros ramificados con forma de peine presentan estructuras más uniformes en comparación con los polímeros injertados del documento US-A-4.814.014. Por consiguiente, presentan una mayor capacidad reductora de agua. Una ventaja añadida de estos copolímeros es la capacidad mejorada para mantener el "asentamiento". La retención de asentamiento es el tiempo susceptible de procesado una vez que se produce la mezcla de cemento. Los macromonómeros de poliéter comúnmente usados incluyen acrilatos, metacrilatos y éteres de alilo de poliéter.

30

Métodos para preparar copolímeros ramificados con forma de peine de monómeros carboxílicos y macromonómeros de poliéter resultan conocidos y son relativamente simples. En general, la polimerización de radicales libres de un macromonómero de poliéter con un monómero de ácido carboxílico forma un copolímero ramificado con forma de peine. El documento US-A-6.214.958 describe un proceso continuo para preparar un polímero ramificado con forma de peine. El polímero ramificado con forma de peine preparado de este modo se comporta mejor como agente reductor de agua en cementos, en comparación con el preparado según un proceso de lotes.

35

40

Una cuestión práctica para usar el polímero ramificado con forma de peine es la mezcla de cemento es que los polímeros ramificados con forma de peine retienen aire. El manejo de la retención de aire con frecuencia resulta difícil. Además, se necesitan nuevos polímeros ramificados con forma de peine. De manera ideal, el polímero ramificado con forma de peine presenta una retención de aire reducida.

45

Sumario de la invención

La invención es un nuevo polímero ramificado con forma de peine. El polímero ramificado con forma de peine comprende unidades recurrentes de un monómero insaturado carboxílico, un macromonómero de poli(oxipropileno-oxietileno) que tiene un contenido de oxipropileno mayor o igual que 50 % en peso y un macromonómero de poli(oxipropileno-oxietileno) que tiene un contenido de oxietileno mayor que 50 % en peso. De manera sorprendente, el polímero ramificado con forma de peine de la invención proporciona una retención de aire considerablemente menor en las mezclas de cemento, en comparación con los polímeros ramificados con forma de peine conocidos.

50

55 **Descripción detallada de la invención**

La invención es un polímero ramificado con forma de peine que proporciona una retención de aire considerablemente reducida en mezclas de cemento. El polímero ramificado con forma de peine comprende unidades recurrentes de monómero carboxílico insaturado, macromonómero de poli(oxietileno-oxipropileno) y rico en oxipropileno y un macromonómero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxietileno.

60

Los polímeros ramificados con forma de peine convencionales para su uso en cemento como agente reductor de agua comprenden unidades recurrentes de monómero carboxílico insaturado y de macromonómero de poli(oxietileno-oxipropileno). El macromonómero de poli(oxietileno-oxipropileno) usado con frecuencia es rico en unidades recurrentes de oxietileno que proporcionan solubilidad en agua y compatibilidad con el cemento. Aunque los polímeros con forma de peine convencionales son eficaces como agentes reductores de agua en mezclas de

65

cemento, con frecuencia provocan la retención de aire.

Esta invención proporciona una solución al problema de la retención de aire con el uso de agentes reductores de agua de polímero ramificado con forma de peine convencional en mezclas de cemento. Los inventores han encontrado que el polímero ramificado con forma de peine que comprende ambas unidades recurrentes de macromonomero rico en oxietileno y macromonomero rico en oxipropileno proporciona una retención de aire considerablemente reducida en mezclas de cemento en comparación con los agentes reductores de agua de polímero ramificado con forma de peine convencional.

Macromonomeros apropiados para preparar el polímero ramificado con forma de peine de la invención incluyen copolímeros aleatorios de poli(oxietileno-oxipropileno) o copolímeros de bloques unidos con un doble enlace C=C que es susceptible de polimerización en forma de radicales libres con un monómero carboxílico insaturado. Ejemplos de macromonomeros apropiados son acrilatos de poli(oxietileno-oxipropileno), metacrilato de poli(oxietileno-oxipropileno), maleatos de poli(oxietileno-oxipropileno), fumaratos de poli(oxietileno-oxipropileno), alil éteres de poli(oxietileno-oxipropileno) y sus mezclas.

Preferentemente, los macromonomeros apropiados presentan un peso molecular medio en número dentro del intervalo de 500 a 7.000. Más preferentemente, los macromonomeros presentan un peso molecular medio en número dentro del intervalo de 1.000 a 5.000.

De manera opcional, las macromonomeros pueden comprender otras unidades de oxialquileno tales como oxibutileno. Preferentemente, las otras unidades de oxialquileno se encuentran presentes en una cantidad menor que 50 % en peso de la composición total de macromonomero. Más preferentemente, las otras unidades de oxialquileno se encuentran presentes en una cantidad de 25 % en peso de la composición total del polímero.

Un macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxipropileno apropiado tiene una relación en peso mayor o igual que 1. Preferentemente, el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxipropileno tiene una relación en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 60/40 a 95/5. Más preferentemente, el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxipropileno tiene una proporción en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 70/30 a 90/10. Del modo más preferido, el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxipropileno tiene una proporción en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 75/25 a 85/15.

De manera apropiada el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxietileno tiene una proporción en peso de oxietileno/oxipropileno mayor que 1. Preferentemente, el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxietileno tiene una proporción en peso de oxietileno/oxipropileno dentro del intervalo de 60/40 a 90/10. Más preferentemente, el macromonomero de poli(oxietileno-oxipropileno) rico en oxietileno tiene una proporción en peso de oxietileno/oxipropileno dentro del intervalo de 65/35 a 75/25.

Preferentemente, la proporción en peso de unidades recurrentes de macromonomero rico en oxipropileno/macromonomero rico en oxietileno se encuentra dentro del intervalo de 1/100 a 50/100. Más preferentemente, la proporción en peso de unidades recurrentes de macromonomero rico en oxipropileno/macromonomero rico en oxietileno se encuentra dentro del intervalo de 2/100 a 25/100.

El monómero carboxílico insaturado apropiado incluye cualesquiera monómeros que tienen un doble enlace C=C susceptible de polimerización por radicales libres y un grupo funcional carboxílico. Preferentemente, el monómero carboxílico insaturado se escoge entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico o ácido, acrilato de sodio, metacrilato de sodio, maleato de sodio, acrilato de amonio, metacrilato de amonio, maleato de amonio, acrilato de potasio, metacrilato de potasio, maleato de potasio y sus mezclas. Más preferentemente, el monómero carboxílico insaturado se escoge entre el grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de sodio, acrilato de potasio, acrilato de amonio y sus mezclas.

Preferentemente, la unidad recurrente del ácido carboxílico insaturado se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 1 % en peso a 99 % en peso, basado en el peso total del polímero ramificado con forma de peine. Más preferentemente, la unidad recurrente de ácido carboxílico insaturado se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 1 % en peso a 75 % en peso, basado en la composición total del polímero ramificado con forma de peine. Del modo más preferido, la unidad recurrente del ácido carboxílico insaturado se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 2 % en peso a 20 % en peso, basado en la composición total del polímero ramificado con forma de peine.

De manera opcional, el polímero ramificado con forma de peine comprende unidades recurrentes de un cuarto monómero. Preferentemente, el cuarto monómero se escoge entre compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, éteres de vinilo, vinil pirrolidonas, dienos conjugados, ácidos sulfónicos insaturados, ácidos fosfónicos insaturados y sus mezclas. La cantidad de cuarto monómero usada depende de las propiedades físicas requeridas del producto de copolímero ramificado con forma de peine pero preferentemente es menor que 50 % en peso de la cantidad total de monómeros.

- 5 El polímero ramificado con forma de peine de la invención se puede preparar por medio de cualquier proceso conocido de polimerización de radicales libres, incluyendo un proceso continuo, semi-continuo o por lotes. Se puede preparar por medio de polimerización en bloque, en disolución, emulsión y suspensión. Preferentemente, el polímero ramificado con forma de peine se prepara por medio de un proceso continuo de polimerización en disolución.
- La patente de EE.UU. Nº. 6.214.958 muestra un proceso continuo.
- 10 El proceso continuo de la invención usa corrientes de un monómero, un iniciador y, de manera opcional, un agente de transferencia de cadena.
- La corriente de monómero contiene un monómero carboxílico insaturado, los macromonómeros ricos en oxipropileno y oxietileno y, de manera opcional, el monómero descrito anteriormente. De manera opcional, el macromonómero rico en oxipropileno y el macromonómero rico en oxietileno pueden formar corrientes separadas. Se puede combinar
15 cualquiera de las corrientes con el monómero carboxílico insaturado.
- De manera opcional, la corriente de monómero también incluye un disolvente. El disolvente se usa para disolver el monómero, para contribuir a la transferencia de calor de la polimerización o para disminuir la viscosidad del producto final. Preferentemente, el disolvente se escoge entre agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, haluros y similares, y sus mezclas. La selección del tipo y de la cantidad de disolventes viene determinada por las condiciones de polimerización que incluyen la temperatura de reacción. Se prefieren agua y alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol.
20
- La corriente de iniciador contiene un iniciador de radicales libres. Preferentemente, el iniciador se escoge entre persulfatos, agua oxigenada, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, compuesto azo e iniciadores redox tales como agua oxigenada más ion ferroso. Se prefieren los persulfatos, tales como persulfato de amonio y potasio.
25
- De manera opcional, la corriente de iniciador contiene un disolvente. El disolvente se usa para disolver o diluir el iniciador, para controlar la velocidad de polimerización o para contribuir en la transferencia de calor o de masa de la polimerización. Disolventes apropiados se han descrito anteriormente. La selección del tipo y de la cantidad de disolventes viene determinada por la naturaleza del iniciador y las condiciones de polimerización. Cuando se usa persulfato como iniciador, se prefieren agua y alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol.
30
- De manera opcional, las corrientes de monómero e iniciador incluyen un agente de transferencia de cadena. El agente de transferencia de cadena apropiado incluye alquil aminas, sulfuros de alquilo, disulfuros de alquilo, tetrahaluros de carbono, éteres de alilo y mercaptanos. Se prefieren los mercaptanos, tales como butil mercaptano, ácidos mercaptoacético y mercaptopropiónico.
35
- En determinadas condiciones, se prefiere añadir el agente de transferencia de cadena opcional en una corriente por separado. Esto resulta particularmente deseable cuando el agente de transferencia de cadena provoca la descomposición del iniciador o la polimerización del monómero una vez que se mezcla con esos componentes. Esto resulta particularmente importante a escala comercial grande ya que estas reacciones pueden provocar problemas de seguridad.
40
- De manera opcional, la corriente de agente de transferencia de cadena contiene un disolvente que se usa para disolver o diluir el agente de transferencia de cadena. Disolventes apropiados incluyen agua, alcoholes, ésteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, haluros y sus mezclas. La selección del tipo y de la cantidad viene determinada por la naturaleza del agente de transferencia de cadena y por las condiciones de polimerización. Se prefieren agua y alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol.
45
50
- Las corrientes de monómero, corriente de iniciador y corriente de agente de transferencia de cadena opcional se polimerizan en una zona de reacción. Preferentemente la temperatura de reacción se mantiene básicamente constante durante la polimerización. La temperatura viene determinada por una combinación de factores que incluyen el peso molecular deseado del producto de polímero ramificado con forma de peine, el tipo de iniciador y la concentración, el tipo de monómero y la concentración y el disolvente usado. La reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de -20 °C a 150 °C, preferentemente dentro del intervalo de 0 °C a 100 °C. El intervalo de 20 °C a 90 °C es más preferido. El intervalo más preferido es de 40 °C a 70 °C.
55
- La velocidad de adición de cada corriente depende de la concentración deseada de cada componente, del tamaño y de la forma de la zona de reacción, de la temperatura de reacción y de otras muchas consideraciones. En general, las corrientes fluyen hacia el interior de la zona de reacción a unas velocidades que mantienen la concentración de iniciador dentro del intervalo de 0,01 % a 5 % en peso, y la concentración del agente de transferencia de cadena dentro del intervalo de 0,1 % a 1,5 % en peso.
60
- La zona de reacción es donde tiene lugar la polimerización. Puede ser en forma de reactor de tanque, reactor tubular o cualquier otra forma deseada de reactor. Preferentemente, la zona de reacción se encuentra equipada con un
65

mezclador, un dispositivo de transferencia de calor, una fuente de gas inerte y cualquier otro equipamiento apropiado.

5 A medida que las corrientes experimentan polimerización en las zonas de reacción, se extrae la corriente de polímero. El caudal de la corriente de polímero es tal que la zona de reacción se encuentra equilibrada en cuanto a masa, lo que significa que la cantidad de material que fluye hacia el interior de la zona de reacción es igual a la cantidad de material que se extrae de la zona de reacción. Posteriormente, se recoge la corriente de polímero.

10 La polimerización también se puede llevar a cabo en un proceso de zonas múltiples. Un proceso de zonas múltiples es similar al proceso discutido anteriormente exceptuando que se usa más que una zona de reacción. En un proceso de zonas múltiples, se extrae un primer polímero de la primera zona de reacción y se transfiere a una segunda zona de reacción en la que continúa la polimerización. Se extrae una segunda corriente de polímero de la segunda zona de reacción. Si resulta deseable, se pueden usar más que dos zonas de reacción. La temperatura en la segunda zona de reacción puede ser la misma o diferente de la de la primera zona de reacción. Un proceso de zonas
15 múltiples puede mejorar la conversión y aumentar la eficacia del proceso. Normalmente, en la primera corriente de polímero, la conversión del monómero se encuentra dentro del intervalo de 65 % a 85 % en peso. Preferentemente, la segunda zona de reacción proporciona una conversión de monómero de 90 % o mayor.

20 La invención incluye una composición de cemento que comprende el polímero ramificado con forma de peine de la invención. El polímero ramificado con forma de peine se puede usar con un agente reductor de agua en el cemento. En ASTM C494-92, se define una mezcla reductora de agua como mezcla que reduce la cantidad de agua de mezcla requerida para producir cemento de una consistencia dada en al menos 5 %. Preferentemente, la cantidad de agua de mezcla requerida para producir cemento de una consistencia dada se reduce en al menos 25 %.

25 Los cementos en los que se puede usar el polímero ramificado con forma de peine de la invención son cementos hidráulicos, lo que significa cementos que, cuando se convierten en pasta con agua, fraguan y se endurecen como resultado de las reacciones químicas que se producen entre el agua y el cemento. Cementos apropiados incluyen cementos ordinarios, de fraguado rápido, y cementos Portland de calor moderado, cemento de alúmina, cemento de escoria de alto horno y cementos instantáneos. De estos, los cementos Portland de tipo de fraguado rápido y
30 ordinario son particularmente deseados.

La cantidad de polímero ramificado con forma de peine usado puede variar con factores tales como la cantidad relativa de las unidades recurrentes de los macromonómeros con respecto a las unidades recurrentes del monómero carboxílico insaturado, la proporción del macromonómero rico en oxipropileno/macromonómero rico en oxietileno, y las composiciones de los macromonómeros. La cantidad a usar de acuerdo con la invención normalmente se encuentra dentro del intervalo de 0,01-10 %, preferentemente de 0,05 a 2 %, basado en el peso de cemento seco. La cantidad de agua a usar para fijar el cemento no es crítica; de manera general, las proporciones en peso de agua con respecto a cemento se encuentran dentro del intervalo de 0,25:1 a 0,7:1, preferentemente de 0,3:1 a 0,5:1
35 resultan satisfactorias. Cuando se desea, se puede emplear un árido tal como cuarzo, grava, arena, piedra pómez, o perlita cocida o sus mezclas en cantidades convencionales.

De manera ventajosa, el polímero ramificado con forma de peine de la invención proporciona una retención de aire considerablemente reducida al agente reductor de agua de polímero con forma de peine conocido.

45 De manera opcional, la composición de cemento de la invención comprende otros aditivos. De manera opcional, entre los aditivos convencionales se encuentran los aceleradores de endurecimiento convencionales, por ejemplo, cloruros de metal tales como cloruro de calcio y cloruro de sodio, sulfatos de metal, tales como sulfato de sodio y aminas orgánicas tales como trietanol-amina; retardadores de endurecimiento comunes, por ejemplo, alcoholes, azúcares, almidón y celulosa; inhibidores de corrosión de acero de refuerzo tal como nitrato de sodio y nitrato de calcio; otros agentes reductores de agua tales como sales de ácido ligninsulfónico, así como sales de ácido oxicarboxílico y condensados de formalina de ácido naftalensulfónico; agentes de reducción de la contracción tales como triisopropilamina; agentes anti-espumantes tales como fosfato de butilo; y similares. La cantidad de dicho ingrediente opcional o ingredientes normalmente es de 0,1-6 % en peso del cemento.
50

55 La forma de adición del polímero ramificado con forma de peine de la invención al cemento puede ser la misma que en el caso de las mezclas de cemento ordinarias. Por ejemplo, el polímero ramificado con forma de peine se puede mezclar con una proporción apropiada de agua y la disolución resultante se mezcla con cemento y áridos. Otro método de introducción del polímero ramificado con forma de peine consiste en añadirlo al cemento seco antes o después de la molienda del clínquer de cemento.
60

65 El hormigón de la invención se puede aplicar de manera convencional. Por ejemplo, aplicar con llana, usar como relleno de formas, aplicar mediante pulverización o inyectar por medio de pistola para calafatear. El endurecimiento o curado del hormigón puede ser por medio de cualquier técnica de curado asistido (vapor, autoclave) y secado al aire, aire húmedo y agua. Si se desea, se pueden combinar dos o más de las citadas técnicas. Las respectivas condiciones de curado pueden ser las mismas que en el pasado.

Ejemplo 1**Preparación del polímero ramificado con forma de peine de la invención y su comportamiento en la mezcla de cemento**

5 La reacción se lleva a cabo en un matraz de reacción de 1 litro equipado con un agitador, un controlador de temperatura, un dispositivo de calentamiento, un dispositivo de purga de nitrógeno y una salida de producto. El tubo de salida se fija de manera que el reactor mantenga aproximadamente 320 ml de material. Existen tres bombas de adición de entrada, una bomba de monómero principal para la mezcla de los monómeros en agua, una para el iniciador y una para el agente de transferencia de cadena. De manera opcional, existe una segunda bomba de adición de monómero. La salida de producto comunica con un segundo reactor equipado con un agitador, un controlador de temperatura, un dispositivo de calentamiento y un dispositivo de purga de nitrógeno. El segundo reactor presenta un tamaño para recoger todo el producto generado una vez que la reacción ha alcanzado el estado estacionario. Se introducen 75 ml de agua en el reactor para cubrir el agitador y posteriormente se purga el espacio de cabecera del reactor con nitrógeno durante aproximadamente 20 min. Se introduce una mezcla de macromonómero rico en oxietileno (un metacrilato de un copolímero aleatorio de oxipropileno/oxietileno que tiene una proporción de etileno/oxipropileno de 70/30 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 3000, 1638 g, 0,55 mol), ácido metacrílico (149 g, 1,73 mol) y agua (1625 g) en la bomba de alimentación de monómero principal. Se introduce una disolución acuosa de 1,25 % de persulfato de amonio en la bomba de iniciador y una disolución de 2,2 % en peso de ácido 3-mercaptopropiónico en la bomba de agente de transferencia de cadena. Se introduce un macromonómero rico en oxipropileno (metacrilato de un copolímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una proporción de oxietileno/oxipropileno de 20/80 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 3000 (182 g, 0,061 mol) a continuación de la bomba de adición de monómero secundaria. Se calienta el reactor a 65 °C y posteriormente se arrancan las bombas de alimentación con un caudal de 266 g/h para la bomba de monómero principal, 13,4 ml/h para la alimentación de monómero secundaria, 31,6 ml/h para la alimentación de iniciador y 24 ml/h para la alimentación de agente de transferencia de cadena. La temperatura de reacción se mantiene en 65 °C y existe una purga continua de nitrógeno del reactor. El sobrante del reactor es desviado a un colector por separado durante las primeras cinco horas hasta que el reactor hubo alcanzado una condición de estado estacionario. A continuación, se recoge el producto en el segundo reactor durante aproximadamente 5 horas. Al final de ese período, se calientan los contenidos del segundo reactor a 65 °C durante otras dos horas hasta completar la reacción.

Se mide el rendimiento del producto en una mezcla de mortero sometiendo a ensayo consistencia según ASTM C-143 modificado para un ensayo de mortero. Se escala el cono de consistencia hasta un tamaño mitad con un altura de 152 mm o 6 pulgadas, un diámetro de la parte inferior de 100 mm y un diámetro de la parte superior de 54 mm. Se usa cemento Portland, tipo I/II. Se obtiene el cemento de Holcim. El diseño de la mezcla usa 1070 mg de cemento, 2700 g de arena graduada y agua y una proporción de agua/cemento de 0,380 que corresponde a aproximadamente 25% de corte de agua. Se registran tanto la consistencia como el flujo. Se mide el contenido de aire usando el Método ASTM C 185. Para el producto preparado en este ejemplo, la dosificación de mezcla es de 0,100 % sólidos/cemento dando una consistencia de 118 mm y un flujo de 196 mm. El contenido de aire sin des-espumador es de 5,4 % como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 2**45 Preparación de polímero ramificado con forma de peine de la invención y su comportamiento en la mezcla de cemento**

Se prepara un polímero ramificado con forma de peine de acuerdo con el Ejemplo 1, exceptuando que todos los monómeros se combinan en la bomba de alimentación de monómero principal de manera que no se usa la bomba de monómero secundaria. La bomba de alimentación de monómero se acciona a 280 g/h.

El cemento se obtiene bien de Holcim (a) y (b) o de un almacén local de materiales de construcción (c). El material local presenta un mayor contenido en álcalis. Típicamente, los cementos con elevado contenido en álcalis tienen más tendencia a una generación de aire mayor con polímeros ramificados con forma de peine de manera que se añade algún des-espumante con este cemento. Los resultados (véase Tabla 1) indican que el polímero ramificado con forma de peine de la invención proporciona una baja retención de aire y el contenido de aire no aumenta con el tiempo. Los ejemplos comparativos, C6(b), C6(c) y C6(d) muestran un incremento del contenido de aire con el tiempo.

60 Ejemplo 3**Preparación de un polímero ramificado con forma de peine y su comportamiento en la mezcla de cemento**

Se preparó un polímero ramificado con forma de peine de acuerdo con el Ejemplo 1 exceptuando que la velocidad de alimentación para la bomba del agente de transferencia de cadena se reduce hasta 16 ml/h. Se evalúa el polímero con cemento local. Los resultados (véase Tabla 1) indican que el polímero ramificado con forma de peine

de la invención proporciona una baja retención de aire y que el contenido de aire no aumenta con el tiempo.

Ejemplo 4

5 Preparación de un polímero ramificado con forma de peine y su comportamiento en la mezcla de cemento

Se prepara el polímero ramificado con forma de peine de acuerdo con el Ejemplo 2 pero se usa un macromonómero rico en oxipropileno diferente. Se introduce en la bomba de alimentación del monómero principal una mezcla de macromonómero rico en oxietileno (metacrilato de un copolímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una proporción de oxietileno/oxipropileno de 70/30 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 3000, 720 g, 0,24 mol), un macromonómero rico en oxipropileno (metacrilato de un copolímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una proporción de oxietileno/oxipropileno de 50 /50 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 3000, 80 g, 0,027 mol), ácido metacrílico (65,5 g, 0,76 mol) y agua (712 g). Se introduce agua (75 ml) en el reactor. Se calienta el reactor a 65 °C y posteriormente se accionan las bombas de alimentación con una velocidad de alimentación de 280 g/h para la corriente de alimentación de monómero principal, 31,6 ml/h para la corriente de alimentación del iniciador y 12 ml/h para la corriente de alimentación del agente de transferencia de cadena. Se mantiene la temperatura de reacción a 65 °C y existe una purga continua del reactor. El sobrante del reactor se deriva a un colector separado durante las primeras cinco horas hasta que el reactor hubo alcanzado el estado estacionario. A continuación, se recogen los productos en el segundo reactor durante aproximadamente 30 minutos. Al final de ese período se calienta el producto del segundo reactor durante otras tres horas para completar la reacción. El ensayo de mortero que se describe en el Ejemplo 1 a una dosificación de 0,100 % de sólidos/cemento proporciona una consistencia de 114 mm y un flujo de 164. Los resultados del ensayo de retención de aire (véase Tabla 1) indican que el polímero ramificado con forma de peine de la invención proporciona una baja retención de aire.

25

Ejemplo Comparativo 5

Preparación de un polímero ramificado con forma de peine y su comportamiento en la mezcla de cemento

El reactor es un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 250 ml equipado con un agitador, un controlador de temperatura, un dispositivo de purga de nitrógeno, una bomba de adición de monómero, una bomba de adición de iniciador, una bomba de adición de agente de transferencia de cadena y un tubo de salida de producto. El tubo de salida se fija para proporcionar un volumen de reactor de aproximadamente 125 ml. Se introduce en el tanque de alimentación de monómero una mezcla de metacrilato de un copolímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una proporción de oxietileno/oxipropileno de 50/50 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000 (1300g, 0,65 mol), ácido acrílico (188 g, 2,6 mol) y agua (912 g). Se introduce una disolución de persulfato de amonio 2,5 % en peso en la bomba de alimentación del iniciador y se introduce una disolución de ácido 3-mercaptopropiónico 4,4 % en peso en la bomba de alimentación del agente de transferencia de cadena. Se introduce agua (40 ml) en el reactor. Se calienta el reactor a 60 °C y posteriormente se accionan las bombas con un caudal de 43,3 g/h para la alimentación del monómero, 17,8 ml/h para la alimentación del iniciador y 12,66 ml/h para la alimentación del agente de transferencia de cadena. Se mantuvo la temperatura de reacción a 60 °C y existe una purga continua de nitrógeno del reactor. Se derivó el sobrante del reactor a un colector separado durante las primeras 4,5 horas hasta que el reactor hubo alcanzado la condición de estado estacionario. Posteriormente se recogió el producto en un segundo reactor durante aproximadamente 1 hora. Al final de ese período se calientan los contenidos del segundo reactor durante otras tres horas para completar la reacción. El ensayo de mortero a una dosificación de 0,13 % de sólidos/cemento proporciona una consistencia de 122 mm y un flujo de 222 mm. Los resultados de retención de aire (véase Tabla 1) indican que el polímero ramificado con forma de peine comparativo proporciona una retención de aire considerablemente mayor que el polímero ramificado con forma de peine de la invención.

50

Ejemplo Comparativo 6

Preparación del polímero ramificado con forma de peine y su comportamiento en la mezcla de cemento

Se usó el reactor descrito en el Ejemplo 1 exceptuando que no había bomba de monómero secundario. Se introdujo en la bomba de alimentación del monómero una mezcla de un metacrilato de copolímero aleatorio de oxietileno/oxipropileno que tiene una proporción de oxietileno/oxipropileno de 70/30 en peso y un peso molecular medio en número de aproximadamente 3000 (1933 g, 0,64 mol), ácido metacrílico (156,9 g, 1,82 mol) y agua (1606 g). Se introduce agua (50 ml) en el reactor. Se calienta el reactor a 65 °C y posteriormente se accionan las bombas de alimentación con un caudal de 370 g/h para la alimentación del monómero, 41,8 ml/h para la alimentación del iniciador y 36 ml/h para la alimentación del agente de transferencia de cadena. Se mantiene la temperatura de reacción en 65 °C y existe una purga continua de nitrógeno del reactor. Se deriva el sobrante del reactor a un colector separado durante las primeras tres horas hasta que el reactor hubo alcanzado la condición de estado estacionario. Posteriormente, se recoge el producto en el segundo reactor durante aproximadamente cinco horas. Al final de ese período se calientan los contenidos del segundo reactor durante otras dos horas para completar la reacción. El ensayo de mortero descrito en el Ejemplo 1 a una dosificación de 0,100 % sólidos/cemento proporciona

65

una consistencia de 120 mm y un flujo de 196 mm. Los resultados del ensayo de retención de aire (véase Tabla 1) indican que el polímero ramificado con forma de peine comparativo proporciona una retención de aire considerablemente mayor que el polímero ramificado con forma de peine de la invención.

5 TABLA 1 RETENCIÓN DE AIRE DE LAS MEZCLAS DE CEMENTO

Ej. N°.	Tipo de cemento	Des-espumante* ppm	Dosificación de polímero ramificado con forma de peine %	Retención de aire %		
				10 min	20 min	30 min
1	Holcim	0	0,100	5,4	-	-
2(a)	Holcim	0	0,100	6,1	-	-
2(b)	Holcim	140	0,100	5,3	5,1	4,9
2(c)	Local	224	0,125	6,9	7,0	7,0
3	Local	210	0,130	5,7	5,9	5,3
4	Holcim	0	0,105	5,4	-	-
C5(a)	Holcim	0	0,130	16,0	-	-
C5(b)	Local	241	0,135	9,1	11,0	12,2
C6(a)	Holcim	0	0,105	10,5	-	-
C6(b)	Holcim	140	0,105	7,2	9,3	10,5
C6(c)	Local	218	0,128	9,8	10,7	12,1
C6(d)	Local	219	0,138	10,4	12,8	14,4

* Dow Coming 2210, dosificación es ppm basado en el cemento

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero ramificado con forma de peine que comprende unidades recurrentes de (a) un monómero carboxílico insaturado, (b) un macromonómero de poli(oxietilenooxipropileno) rico en oxipropileno y un (c) macromonómero de poli(oxietilenooxipropileno) rico en oxietileno.
- 10 2. El polímero de la reivindicación 1, en el que el macromonómero (b) presenta una proporción en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 50/50 a 95/5.
- 15 3. El polímero de la reivindicación 1, en el que el macromonómero (b) presenta una proporción en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 70/30 a 90/10.
- 20 4. El polímero de la reivindicación 1, en el que el macromonómero (b) presenta una proporción en peso de oxipropileno/oxietileno dentro del intervalo de 75/25 a 85/15.
- 25 5. El polímero de la reivindicación 1, en el que el macromonómero (b) presenta una proporción en peso de oxietileno/oxipropileno dentro del intervalo de 60/40 a 90/10.
- 30 6. El polímero de la reivindicación 1, en el que el macromonómero (b) presenta una proporción en peso de oxietileno/oxipropileno dentro del intervalo de 65/35 a 75/25.
- 35 7. El polímero de la reivindicación 1, en el que los macromonómeros (b) y (c) se escogen entre el grupo que consiste en acrilatos de poli(oxietilenooxipropileno), metacrilatos de poli(oxietileno-oxipropileno), maleatos de poli(oxietileno-oxipropileno), fumaratos de poli(oxietileno-oxipropileno), alil éteres de poli(oxietileno-oxipropileno) y sus mezclas.
- 40 8. El polímero de la reivindicación 1, en el que los macromonómeros (b) y (c) se escogen de forma independiente en el grupo que consiste en acrilatos de poli(oxietilenooxipropileno), metacrilatos de poli(oxietileno-oxipropileno) y sus mezclas.
- 45 9. El polímero de la reivindicación 1, en el que el monómero carboxílico insaturado se escoge en el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico o ácido, acrilato de sodio, metacrilato de sodio, maleato de sodio, acrilato de amonio, metacrilato de amonio, maleato de amonio, acrilato de potasio, metacrilato de potasio, maleato de potasio y sus mezclas.
- 50 10. El polímero de la reivindicación 1, en el que el monómero carboxílico insaturado se escoge en el grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de sodio, acrilato de potasio, acrilato de amonio y sus mezclas.
- 55 11. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un contenido de componente (a) dentro de intervalo de 2 % en peso a 20 % en peso, basado en la composición de polímero total .
- 60 12. El polímero de la reivindicación 1, que presenta una proporción en peso de macromonómero (b) con respecto a macromonómero (c) dentro de intervalo de 1/100 a 50/100.
- 65 13. El polímero de la reivindicación 12, en el que la proporción en peso de macromonómero (b) con respecto a macromonómero (c) se encuentra dentro del intervalo de 2/100 a 20/100.
14. El polímero de la reivindicación 1, en el que los macromonómeros (b) y (c) presentan de manera independiente pesos moleculares medios en número dentro del intervalo de 500 a 7.000.
15. El polímero de la reivindicación 1, en el que los macromonómeros (b) y (c) presentan pesos moleculares medios en número dentro del intervalo de 1.000 a 5.000.
16. Un proceso para preparar el polímero de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso polimerizar una mezcla que comprende componentes (a), (b) y (c) con un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena opcional.
17. El proceso de polimerización continuo de la reivindicación 16.
18. La polimerización por lotes de la reivindicación 16.
19. La polimerización semi-continua de la reivindicación 16.
20. Una composición de cemento que comprende el polímero de la reivindicación 1.