

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 522**

51 Int. Cl.:
C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09708554 .2**
96 Fecha de presentación: **12.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242780**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **COPOLÍMEROS DE ÉSTERES VINÍLICOS Y DERIVADOS DE ÁCIDO MALEICO.**

30 Prioridad:
07.02.2008 EP 08101373

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2012

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:
**MEZGER, Jochen;
KRAUS, Alexander;
GRASSL, Harald y
BECHER, Kerstin**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 522 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

Copolímeros de ésteres vinílicos y derivados de ácido maleico

La presente invención hace referencia a un método para la preparación de un copolímero, al copolímero y al uso del copolímero.

5 Se conoce que a las lechadas acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en forma de polvo, tales como arcillas, silicatos molidos, creta, negro de humo, piedra pulverizada y aglutinantes hidráulicos para mejorar su procesabilidad, es decir la capacidad de amasarse, de esparcirse, de aspergirse, de bombearse o de fluir, con frecuencia se
10 se utilizan aditivos en forma de agentes dispersantes. Los dispersantes de este tipo están en capacidad de romper los aglomerados sólidos, dispersar las partículas formadas y mejorar de esta manera la procesabilidad. Este efecto se utiliza, principalmente, de manera dirigida en la producción de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, yeso o anhidrita.

15 Para transferir estas mezclas de materiales de construcción, a base de los aglutinantes mencionados, a una forma lista para usar, procesable, por lo general se requiere esencialmente más agua de adición que la que se sería necesaria para el consiguiente proceso de hidratación o el proceso de curación. La proporción de cavidades que se forma por el exceso de agua, que se evapora después, en el cuerpo del hormigón conduce a firmezas y a resistencias mecánicas significativamente empeoradas.

20 Con el fin de reducir esta fracción de agua en exceso a una consistencia de procesamiento predeterminada, y/o mejorar la procesabilidad a una proporción agua/aglutinante predeterminada, se emplean aditivos que en general se denominan como agentes de reducción de agua o agentes fundentes. Como productos de este tipo, han demostrado ser útiles en la práctica los copolímeros que tienen unidades estructurales de hemiésteres de ácido maleico con segmentos de cadenas laterales de polietóxido, los cuales se preparan mediante polimerización por radicales libres en solución. Como disolvente se utiliza agua. La solución acuosa de copolímero preparada podría emplearse, prácticamente sin más procesamiento, de manera directa como agente dispersante o fundente. Sin embargo, productos acuosos de este tipo no tienen suficiente estabilidad durante el almacenamiento. Para garantizar una
25 suficiente estabilidad durante su almacenamiento debe retirarse el agua de los fundentes a base de soluciones de hemiésteres de ácido maleico, mediante un secamiento rico en energía, por ejemplo mediante secamiento por aspersión. Esto reduce considerablemente el atractivo económico de los agentes fundentes de este tipo.

30 La patente US 5385971 describe polímeros que pueden utilizarse como aglutinantes hidráulicos de cemento, y principalmente un proceso para la polimerización de 0.2 % molar de un derivado de hemiéster de ácido maleico (macromonomero que contiene un residuo de polialquilenglicol) y 99.8 % molar de monómeros de éster vinílico.

Una alternativa de preparación a la polimerización en solución acuosa, explicada previamente, con secamiento puede verse a continuación en la

35 esterificación de los grupos laterales de anhidrita de copolímeros de anhidrita de ácido maleico - acetato de vinilo con poliglicoles, descrita en la revista china "Yingyong Huaxue (1993), 10 (6), 14-18" (en inglés: "Chinese Journal of Applied Chemistry (1993), 10 (6), 14-18"). Lo que resulta desventajoso en este proceso de injerto es que se emplean catalizadores de esterificación, tales como por ejemplo 4-dimetilaminopiridina, o ácidos de Lewis como cloruro de cinc, los cuales causan, en cierta medida, una desacetilación del componente acetato de vinilo. En la práctica esto conduce a una mal calculable modificación de las propiedades del polímero. Adicionalmente, deben aceptarse tiempos de reacción relativamente largos. Finalmente, también puede decirse que mediante el método de injerto,
40 normalmente, no pueden lograrse altas densidades de cadenas laterales (respecto de las cadenas laterales largas) en el copolímero, tal como ocurre en comparación mediante copolimerización de monómeros que tienen las cadenas laterales correspondientes. Con esto puede decirse que este método de injerto no es una alternativa atractiva de preparación.

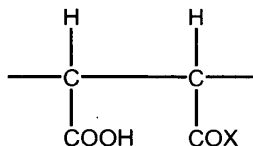
45 El objeto fundamental de la presente invención era proporcionar un método para la preparación de un agente dispersante cualitativamente bueno, y ante todo económico, para aglutinantes hidráulicos, en cuyo caso el agente dispersante debería ser a base de polímeros que tengan unidades estructurales de hemiésteres de ácido maleico.

Este objetivo se logró mediante un proceso para la preparación de un copolímero mediante la reacción de un derivado de hemiéster de ácido maleico con un éster de vinilo, en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres y de un ácido con un valor pKa de menos de 1,8, de modo que en el copolímero se generen

- 50 i) 10 a 75 % molar de una unidad estructural – derivado de hemiéster de ácido maleico α ,
ii) 25 a 90 % molar de una unidad estructural – éster de vinilo β ,

en cuyo caso la unidad estructural derivado de hemiéster de ácido maleico α se representa mediante la siguiente fórmula general (I)

(I)



donde

5 X es igual o diferente (es decir, es variable dentro de un copolímero) y se representa por $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$

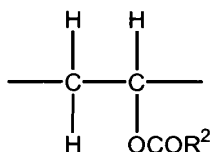
Donde R^1 es igual o diferente y representa un residuo de alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado o no ramificado (de manera preferente CH_3), residuo de cicloalquilo de C_5 a C_8 (de manera preferente ciclohexilo) y/o residuo de alquilarilo de C_6 a C_{14} (de manera preferente toluilo) - (en general, R^1 es particularmente de manera preferente CH_3),

m es igual o diferente (es decir, es variable dentro de un copolímero) y representa 2, 3 y/o 4,

10 n es igual o diferente (es decir, es variable dentro de un copolímero) y representa un número entero de 1 a 150,

y la unidad estructural de éster de vinilo β está representada por la siguiente fórmula general (II)

(II)



donde

15 R^2 es igual o diferente (es decir, es variable dentro de un copolímero) y representa un residuo de alquilo de C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado (de manera preferente CH_3), y

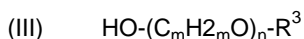
La reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo se efectúa en una mezcla de reacción que tiene menos de 10 % en peso de agua.

El valor de pK_a del ácido se determina, como es usual en condiciones estándar, en solución acuosa (no en la mezcla de reacción).

20 El proceso puede realizarse en modo de operación discontinuo, semicontinuo y continuo (por ejemplo en un reactor de *spinningdisc* (disco rotatorio)). El proceso de la invención o el copolímero obtenido como producto del proceso son particularmente favorables desde el punto de vista de costes. Mediante la presencia del ácido pueden lograrse conversiones casi cuantitativas. En el proceso puede prescindirse de reguladores de peso molecular como, por ejemplo, mercaptanos. Debido al bajo contenido de agua o a la ausencia de agua se presenta una buena estabilidad durante el almacenamiento.

Los antiespumantes estándar empleados usualmente son solubles en el copolímero producido con el método de la invención, de modo que para evitar formación de espuma el copolímero producido con el método de la invención no necesita unidades estructurales antiespumantes incorporadas al polímeros. La velocidad de fraguado del hormigón normalmente no se retrasa notablemente con el polímero producido mediante el método de la invención.

30 En una forma particularmente preferida de realización, la mezcla de reacción en la que se efectúa la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con éster de vinilo contiene, por mol de derivado de hemiéster de ácido maleico no convertido, en total 0,001 mol a 0,7 mol del ácido, así como respectivamente, de manera opcional, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, y poliéter-alcohol según la fórmula general (III)



donde

5 R^3 es igual o diferente (es variable dentro de las diferentes unidades de poliéter-alcohol, las cuales pueden estar presentes en la mezcla de reacción) y representa un residuo de alquilo de C1 a C20 ramificado o no ramificado (de manera preferente CH₃), residuo de cicloalquilo de C₅ a C₈ (de manera preferente ciclohexilo) y/o resto de alquilarilo de C₆ a C₁₄ (de manera preferente toluilo) - (sin embargo, en general R³ es de manera preferente CH₃),

m es igual o diferente (variable dentro de diferentes unidades de poliéter alcohol que pueden estar presentes en la mezcla de reacción) y representa 2, 3 y/o 4,

10 n es igual o diferente (variable dentro de diferentes unidades de poliéter alcohol que pueden estar presentes en la mezcla de reacción) y representa un número entero de 1 a 150.

La reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo normalmente se efectúa en la mezcla de reacción, con la condición de que la suma de las fracciones en peso del copolímero, del ácido, del derivado de hemiéster de ácido maleico, del éster de vinilo, del ácido maleico, de la anhídrita de ácido maleico y del poliéter alcohol de la fórmula general (III) sea de al menos 60 % en la mezcla de reacción.

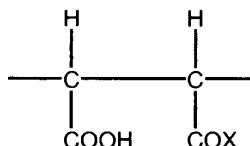
15 Según otra forma de realización preferida, mediante la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el acetato de vinilo en el copolímero se genera

i) 35 a 55, de manera preferente 45 a 50 % molar de la unidad estructural de ácido maleico α ,

ii) 45 a 65, de manera preferente 50 a 55 % molar de la unidad estructural de acetato de vinilo β .

20 La unidad estructural del derivado de hemiéster de ácido maleico α se representa mediante la siguiente fórmula general (I),

(I)



donde

X es igual o diferente y representa $-O-(C_mH_{2m}O)_n-CH_3$

m es igual o diferente y representa 2 y/o 3 (de manera preferente 2),

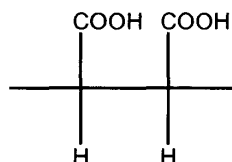
25 n es igual o diferente y representa un número entero de 4 a 60 (de manera preferente 8 a 50).

30 Los copolímeros preparados con el método de la invención, dependiendo del grado de alcoxilación y de la variante del proceso (principalmente dosificación de ésteres de vinilo, temperatura inicial), todavía son fluidos y, de esta manera, son capaces de verterse. Con frecuencia los copolímeros presentan segmentos de cadenas laterales de poliéter, que tienen tanto grupos etoxi (m = 2) como también grupos propoxi (m = 3). Los grupos propoxi reducen el punto de fusión del copolímero. Para la aplicación, los copolímeros preparados con el método de la invención también pueden mezclarse, de tal manera que se emplean copolímeros líquidos con cadenas laterales más cortas y pesos moleculares promedios más bajos en calidad de "disolventes" para especies poliméricas más viscosas con cadenas laterales más largas y pesos moleculares superiores.

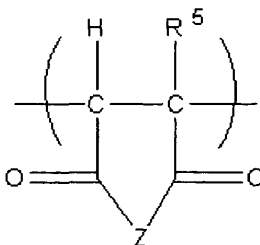
35 Como éster de vinilo se emplea acetato de vinilo y la unidad estructural de éster de vinilo β se representa mediante la fórmula general (II) de tal modo que R² es igual a CH₃. De manera típica, los copolímeros obtenidos mediante polimerización por radicales libres de derivados de ácido maleico con éster de vinilo se componen de manera aproximadamente alternante. Una composición alternante de un copolímero ocasiona, normalmente, una mejor predictibilidad de la propiedad del polímero así como una planificación más fácil de la síntesis. El copolímero preparado con el método de la invención puede contener en principio, además, otras unidades estructurales, por ejemplo de estireno o de éteres de vinilo, aunque preferiblemente solo hasta 10 % molar respecto de la suma de todas las unidades estructurales del copolímero.

5 Sin embargo, en una forma de realización de la invención, en el proceso de la invención se hacen reaccionar junto al derivado de hemiéster de ácido maleico y al éster de vinilo, también adicionalmente ácido maleico y/o anhídrida de ácido maleico. Entonces, en el copolímero se generan hasta 75 % molar de unidades estructurales que comprenden la unidad estructural del derivado de hemiéster de ácido maleico α , la unidad estructural de ácido maleico α y la unidad estructural de anhídrida de ácido maleico α'' , en cuyo caso la unidad estructural de ácido maleico α y la unidad estructural de anhídrida de ácido maleico α'' se representan respectivamente por las siguientes fórmulas (IV) y (V):

(IV)



(IV)



donde

10 R⁵ representa H y Z representa O.

Empleando ácido maleico y/o anhídrida de ácido maleico como comonómeros, la densidad de cadenas laterales puede reducirse (respecto de las cadenas laterales largas). Las densidades de carga del copolímero pueden variarse de esta manera, por lo cual se ocasiona una conducta de adsorción del copolímero modificada.

15 Por lo general, la mezcla de reacción en la que se efectúa la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo contiene menos de 3 % en peso, de manera particularmente preferente menos de 0,2 % en peso de agua. Lo óptimo sería una mezcla de reacción libre de agua.

Normalmente, esta mezcla de reacción tiene 0,01 mol a 0,3 mol, de manera preferente 0,05 mol a 0,3 mol, del ácido por la totalidad de moles no convertidos de derivado de hemiéster de ácido maleico.

20 Preferiblemente, el ácido tiene un valor de pKa de menos de 1,6, de manera particularmente preferente de menos de 1,3.

Con frecuencia, el ácido se presenta como ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido para-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico y/o ácido tricloroacético o de una mezcla de al menos dos de estas especies.

25 Muchas veces la suma de las fracciones de peso del polímero, del ácido, del derivado de hemiéster de ácido maleico, del éster de vinilo, del ácido maleico, de la anhídrida de ácido maleico y del poliéter alcohol de la fórmula general (III) en la mezcla de reacción es de al menos 70 %, preferiblemente de al menos 90 %.

De manera típica, el poliéter alcohol de la fórmula general (III) está presente de acuerdo con HO-(C_mH_{2m}O)_n-CH₃, donde m es igual o diferente y representa 2 y/o 3 (de manera preferente 2) y n es igual o diferente y representa un número entero de 4 a 60 (de manera preferente 8 a 50).

30 En una forma de realización de la invención en la mezcla de reacción junto con el poliéter alcohol según la fórmula general (III), se encuentran contenidos además otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono. Estos otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono, pueden presentarse como alcoholes alifáticos primarios, principalmente metanol, etanol, n-butanol o como alcoholes secundarios, principalmente alcohol isopropílico, ciclohexanol o mezclas de los mismos. Usualmente, los otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono

se presentan en un exceso molar en la mezcla de reacción, comparados con la suma del derivado de hemiéster de ácido maleico y del poliéter alcohol según la fórmula general (III).

5 Opcionalmente, la transesterificación que sirve de fundamento puede activarse mediante catalizadores de esterificación adecuados, como por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico, acetato de sodio, trietilamina, piridina o derivados de piridina como 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

También debe mencionarse que en el copolímero preparado en el proceso de la invención pueden darse disociaciones de éster correspondientes en las cadenas laterales (por ejemplo debido al agua presente), de tal modo que resultan cadenas laterales con grupos hidroxilo en los extremos.

10 De manera conveniente, se realiza la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo a una temperatura de 0 a 150 °C, de manera preferente 40 a 140 °C y presiones de 0 a 5 bar, de manera preferente cerca de la presión atmosférica.

Normalmente, el iniciador de polimerización se presenta como azo - compuesto o como peróxido orgánico, de manera preferente como peróxido de dibenzoilo. Los peróxidos orgánicos se dosifican en forma sólida o como soluciones.

15 Con frecuencia la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con éster de vinilo se efectúa con una conversión de al menos 80 %, de manera preferente de al menos 90 %, respecto de la suma molar del derivado de hemiéster de ácido maleico y del acetato de vinilo.

20 Después de la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con éster de vinilo – es decir, preferentemente después de la copolimerización – aún puede neutralizarse con una base, por ejemplo trietilamina, amoníaco o alcóxido. De manera típica, de esta manera se ajusta un valor de pH de 4 a 7. Adicionando una base (formación de sal), al producto del proceso se confiere con frecuencia una consistencia más firme, por lo cual su aplicación como polvo puede mejorarse.

25 Además, la invención hace referencia a un copolímero que puede producirse de acuerdo con el método descrito previamente. El copolímero de la invención tiene, por lo general, un peso molecular promedio de 10000 a 350000, de manera preferente de 20000 a 200000.

Finalmente, la invención hace referencia al uso del copolímero de la invención como agente dispersante para aglutinantes hidráulicos que se presentan casi siempre como cemento, cal, yeso o anhidrita, preferiblemente como cemento. El copolímero de la invención es adecuado particularmente para la aplicación en morteros secos. También debe mencionarse la aplicación en relación con las placas de cartón yeso.

30 Los siguientes ejemplos de trabajo deben explicar la invención en mayor detalle:

General:

Los siguientes ejemplos de preparación se realizaron en un recipiente de pared doble de 500 ml, resistente a presión, con un termómetro, mezclador de ancla, manómetro y 2 conexiones para líneas de alimentación separadas.

Ejemplo 1

35 Síntesis sin adición de ácido (no es según la invención):

40 Se cargan 236,37g (0,19 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (1150 MPEG), 1,85 g (18,9 mmol) de anhidrita de ácido maleico y 27,62 g (0,32 mol) de acetato de vinilo y a 80 °C se dosifica una mezcla de 3,36 g (10,41 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %) y 9,67 g (83,34 mmol) de ácido maleico durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de 0,8 bar. Se deja enfriar y se revuelve por 1 h más. El cromatograma de permeación en gel (GPC) muestra una conversión de solo 19 %.

Ejemplo 1a

Síntesis con adición de ácido:

45 Se cargan 236,37 g (0,19 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (1150 MPEG), 1,85 g (18,9 mmol) de anhidrita de ácido maleico, 27,62 g (0,32 mol) de acetato de vinilo y 0,4 g (4,17 mmol) de ácido metanosulfónico y a 80°C se dosifica una mezcla de 3,36 g (10,41 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %) y 9,67 g (83,34 mmol) de

ácido maleico durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de 1,0 bar. Se deja enfriar y se revuelve por 1 h más. El GPC muestra una conversión de 91 %.

Ejemplo 2

5 Se cargan 142,05 g (0,28 mol) de metilpolietilenglicol (Mw 500), 30,63 g (0,31 mol) de anhídrido de ácido maleico y 0,23 g (2,84 mmol) de acetato de sodio y se revuelve por 1 h a 80 °C. A continuación se adicionan 37,66 g (0,44 mol) de acetato de vinilo y 0,61 g (6,25 mmol) de ácido metanosulfónico y a 70 °C se dosifican 5,04 g (15,6 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %) durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de aproximadamente 1,1 bar. Una vez finalizada la adición, se revuelve por una hora más, en cuyo caso se enfría la mezcla de reacción. Se obtiene un polímero de color naranja oscuro, gelatinoso, con una masa molar promedio en número (Mn) de cerca de 68000 g/mol.

Ejemplo 3

15 Se mezclan 123,40 g (0,25 mol) de metilpolietilenglicol (Mw 500), 84,08 g (0,08 mol) de Pluriol A 1020 E + 20 % PO (1000g/mol)* y 35,57 g (0,363 mol) de anhídrido de ácido maleico con 0,21 g (2,56 mmol) de acetato de sodio, y se revuelve por 1 h a 80 °C. A continuación, se adiciona revolviendo 0,61 g (6,25 mmol) de ácido metanosulfónico y 34,43 g (0,40 mol) de acetato de vinilo y a 85 °C durante 1 h se dosifican 5,04 g (15,62 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %). Se deja revolviendo por 1 h más aplicando calor, en cuyo caso se genera una presión máxima de 1,0 bar. Después de enfriar se obtiene, con conversión casi cuantitativa, un polímero muy fluido con un peso molecular de aproximadamente 30000 g/mol.

* significa: metilpolietilenglicol injertado con 20% de óxido de propileno.

Ejemplo 4

20 Se cargan 230,48 g (0,39 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (500 MPEG), 47,40 g (0,55 mol) de acetato de vinilo y 0,80 g (8,34 mmol) de ácido metanosulfónico y a 75 - 80 °C se dosifican 6,72 g (20,82 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %), 9,69 g (83,4 mmol) de ácido maleico y 0,89 g (8,34 mmol) de ácido 3-mercaptopropiónico durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de cerca de 1,4 bar. Una vez finalizada la adición, se revolvió por una hora más mientras se enfriaba la mezcla de reacción. Se obtiene, con conversión casi cuantitativa, un polímero capaz de verterse, de color ámbar y con un peso molecular (Mw) de cerca de 20000 g/mol.

Ejemplo 5

30 Se cargan 129,55 g (0,22 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (500 MPEG), 150,80 g (0,07 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (2000 MPEG), 37,66 g (0,44 mol) de acetato de vinilo y 0,61 g (6,25 mmol) de ácido metanosulfónico y a 86 °C se dosifican 5,05 g (15,62 mmol) de peróxido de dibenzoilo durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de aproximadamente 0,5 bar.

Ejemplo 6

35 Se cargan 259,38 g (0,43 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (500 MPEG) y 0,92 g (9,38 mmol) de ácido metanosulfónico y a 60 °C se dosifican por ambas líneas de alimentación por separado 7,56 g (23,43 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %) y 56,5 g (0,66 mol) de acetato de vinilo durante 1 h, en cuyo caso se desarrolla una presión máxima de 0,8 bar. Una vez finalizada la adición, se revuelve por una hora más, en cuyo caso se enfría la mezcla de reacción. Se obtiene, con una conversión casi cuantitativa, un polímero de color amarillo, capaz de verterse y un peso molecular de alrededor de 40000 g/mol y una polidispersidad de 2,3 en la GPC acuosa.

Ejemplo 7

40 Cantidades de sustancias empleadas como las descritas en el ejemplo 6, aunque la dosificación separada del iniciador y del acetato de vinilo se efectúa a 66°C. Se forma una presión máxima de 0,7 bar. Una vez finalizada la adición se revuelve por una hora más, en cuyo caso se enfría la mezcla de reacción. Se obtiene, con una conversión casi cuantitativa, un polímero de color amarillo, tipo miel, y con peso molecular de alrededor de 37000 g/mol y una polidispersidad (Mw:Mn) de 2,75 en la GPC acuosa.

Ejemplo 8

45 Se cargan 455,0 g (0,91 mol) de metilpolietilenglicol (Mw 500), 137,29 g (1,40 mol) de anhídrido de ácido maleico y 0,75 g (9,1 mmol) de acetato de sodio y se revuelve por 1 h a 80 °C. Se deja enfriar y se adicionan 17,28 g (0,54 mol) de metanol y se revuelve durante 1 h a 50 hasta 60°C. A continuación, se adicionan 132,44 g (1,54 mol) de

acetato de vinilo y 2,68 g (28 mmol) de ácido metanosulfónico y a 80 °C se dosifican 8,08 g de peróxido de dibenzoilo (75 %) durante 30 min. Una vez finalizada la adición, se revuelve por una hora más, en cuyo caso se enfría la mezcla de reacción.

Ejemplo 9

5 Se cargan 228,0 g (0,37 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (500 MPEG), 3,68 g (37,5 mmol) de anhídrida de ácido maleico, 39,08 g (0,45 mol) de acetato de vinilo y 0,37 g (3,75 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y a 80 °C, durante 2 h, se dosifican 1,67 g de peróxido de dibenzoilo (75 %). Se forma una presión máxima de 1,0 bar. Una vez finalizada la adición se revuelve por una hora más, en cuyo caso se enfría la mezcla de reacción. Se obtiene con
10 rendimiento casi cuantitativo un polímero capaz de verse, con un peso molecular de aproximadamente 32000 g/mol.

Ejemplo 10a

Síntesis sin presión:

15 Se cargan 280,88 g (0,46 mol) de monomaleato de metilpolietilenglicol (500 MPEG), 4,51 g (46 mmol) de anhídrida de ácido maleico, 61,24 g (0,71 mol) de acetato de vinilo y 1,0 g (10,32 mmol) de ácido metanosulfónico y se calienta a 70°C mientras se revuelve. A continuación, durante 1 h se dosifican 8,20 g (25,4 mmol) de peróxido de dibenzoilo (75 %). Se deja revolviendo durante 2,5 h más a la misma temperatura y luego se enfría. Se obtiene, con conversión casi cuantitativa, un polímero de color amarillo, tipo miel y un peso molecular de alrededor de 37000 g/mol y una polidispersidad (Mw:Mn) de 2,55 en la GPC acuosa.

Ejemplo 10b

20 Síntesis sin presión:

25 Se revuelven 187,50 g (0,38 mol) de metilpolietilenglicol (Mw = 500), 40,43 g (0,41 mol) de anhídrida de ácido maleico y 0,31 g (3,8 mmol) de acetato de sodio a 80°C por 1 h. A continuación, se deja enfriar y se adicionan 39,08 g (0,45 mol) de acetato de vinilo, 0,37 g (3,7 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 1,67 g (5,2 mmol) de peróxido de dibenzoilo y se calienta a 70 °C. Se deja revolviendo por 6 h más a esta temperatura y luego se enfría. Se obtiene un polímero amarillo claro, gelatinoso, con un rendimiento casi cuantitativo.

Al Ejemplo 6 se adicionó 1 % de antiespumante

Antiespumante	Al inicio	Observación después de 12 semanas
Trisobutilfosfato	Solución transparente	Solución transparente
Ibentín SG/707/AG	Emulsión turbia	Emulsión turbia pero no hay separación de mezcla detectable
Surfynol 2502	Solución transparente	Solución transparente

Secuencia de mezclado para la mezcla de mortero:

30 Se homogeneizan en seco 600 g de polvo de cemento y se introducen a un mezclador RILEM. Entonces se adiciona la cantidad necesaria de agua que corresponde a un valor w/c y se mezcla por 30 s a 140 rpm (etapa I). La adición de la mezcla de arena se efectúa a continuación, mientras el mezclador está andando, con ayuda de un embudo y se mezcla por 30 s a 140 rpm (etapa I). Después de una pausa de mezcla de 1,5 min y de limpiar los bordes del mezclador, se adiciona una cantidad correspondiente de fundente. Se mezcla durante 60 s más a 285 rpm (etapa II),
35 y a continuación el flujo de asentamiento o consistencia (asentamiento) golpeando 15 veces en una mesa de golpes con el cono de Hägermann.

Secuencia de mezclado de la mezcla de hormigón:

Para la mezcla de hormigón se usa un mezclador de 30 l. Se premezclan en seco 4,8 kg de cemento y la cantidad correspondiente de suplementos durante 10 s. Después se adicionan 300 ml de agua inicial y después de otros 2 minutos de mezclar la cantidad necesaria del resto de agua, correspondiente al valor usado w/z. Después de otros

ES 2 376 522 T3

60 s a la mezcla de hormigón, se adiciona el fundente disuelto (0,2 % en peso de sólido/cemento) y se finaliza la operación de mezcla después de 60 s con la determinación del asentamiento.

Formulaciones de mezcla de mortero y de hormigón para el ensayo de mortero y hormigón:

	Ensayo de mortero			Ensayo de hormigón		
Composición	Valor S/Z ^(a) = 2.2		Peso [g]	Valor S/G ^(b) = 0.47		Peso [kg/m ³]
	Arena de cuarzo	30%	178.2	Arena de cuarzo 0/0.5 Arena de cuarzo 0/1.0	8.0% 3.0%	152.1 56.5
Suplementos				Arena normal 0/4	35.5%	680.0
	Arena normal 0/0.25	70%	415.8			
				Grava 4/8	15.5%	294.2
				Grava 8/16	38.0%	722.5
Cemento	CEM I 42.5R ^(c)		270.0	CEM I 42.5R ^(d)		330.0
Fundente ^(e)	(Solución al 20%)		2.7	(Solución al 20%)		3.2
Agua			^(f)			^(f)

(a) Valor S/Z = valor arena / cemento = Σ arena [g] + cemento [g]

(b) Valor S/G = valor arena / arena – grava = Σ arena [g] + (Σ arena [g] + Σ grava [g])

(c) Procedencia de cemento: Karlstadt (Alemania)

(d) Procedencia de cemento: Bernburg (Alemania)

(e) 0.2 % en masa de sólido respecto del cemento

(f) La cantidad de agua requerida depende del valor w/c establecido (g) de manera correspondiente al fundente usado

(g) Valor w/c = valor agua / cemento = Σ agua [g] + cemento [g]

5 Resultados de mortero:

Polímero No.	Dos. ^(a)	Valor w/c ^(b)	Asentamiento ^(c) [cm]			
			0'	30'	60'	90'
Mezcla cero	-	0,55	25,0	23,7	-	-
Glenium 27	0,24	0,49	25,0	24,5	-	-
Glenium 51	0,2	0,395	24,5	23,1	-	-

ES 2 376 522 T3

(continuación)

Polímero No.	Dos. ^(a)	Valor w/c ^(b)	Asentamiento ^(c) [cm]			
			0'	30'	60'	90'
Ejemplo 1a	0,2	0,46	24,4	22,1	-	-
Ejemplo 2	0,2	0,46	25,0	25,6	24,4	21,2(d)
Mezcla cero	-	0,55	24,7	22,6	-	-
Glenium 27	0,24	0,48	24,7	24,5	24,4	24,7
Glenium 51	0,2	0,39	24,1	23,3	22,0	21,3
Ejemplo 4	0,2	0,435	24,0	20,7	-	-
Ejemplo 5	0,2	0,47	23,2	24,9	22,4	20,9
Ejemplo 6	0,2	0,47	24,2	27,5	23,9	22,3
Ejemplo 7	0,2	0,47	24,0	25,8	22,3	21,3
Mezcla cero	-	0,57	24,7	23,4	23,5	23,3
Glenium27	0,24	0,49	24,3	24,9	24,3	24,5
Glenium51	0,2	0,39	24,8	22,7	22,6	22,2
Ejemplo 8	0,2	0,47	24,0	26,9	23,5	21,9
Ejemplo 10b	0,2	0,46	24,5	26,1	23,1	22,1

(a) Dos. = Dosificación [% en masa de polímero respecto del cemento]

(b) Valor w/c = valor w/c: indica la cantidad de agua necesaria para generar un mortero capaz de fluir a una cantidad constante de cemento

(c) Asentamiento, determinado después de 0, 30, 60 y 90 min.

(d) Después de 2 horas

Estudios de consistencia con cemento Bernburg

Polímero	Dos. ^(a) [%]	Valor w/c ^(b)	Asentamiento [cm] ^(c)	Temp · [°C]	Densidad del cuerpo de ensayo [kg/m ³]	Resistencia a la flexión/extensión [N/mm ²] 24h	Resistencia a la presión [N/mm ²] 24h
Glenium 51	0,08	0,45	24	23,5	-	5,55	25,96
Glenium 27	0,2	0,45	24,7	23,7	-	5,04	22,95

(continuación)

Polímero	Dos. ^(a) [%]	Valor w/c ^(b)	Asentamiento [cm] ^(c)	Temp · [°C]	Densidad del cuerpo de ensayo [kg/m ³]	Resistencia a la flexión/extensión [N/mm ²] 24h	Resistencia a la presión [N/mm ²] 24h
Ejemplo 3	0,2	0,45	>30	23,1	2,276	5,61	26,18
Ejemplo 5	0,2	0,45	23,4	23,3	2,246	5,16	23,86
Ejemplo 9	0,2	0,45	27,6	23,2	2,286	5,4	24,34
Ejemplo 10b	0,2	0,45	28,5	23,6	2,276	4,79	22,13

^(a) Dos. = Dosificación [% en masa de polímero respecto del cemento]

^(b) Valor w/c = valor agua / cemento: indica la cantidad de agua necesaria para generar un mortero capaz de fluir a una cantidad constante de cemento

^(c) Asentamiento determinado después de 0 min.

Ensayos de hormigón:

Polímero No.	Dos. ^(a)	Valor w/c ^(b)	Asentamiento ^(c) [cm]				Densidad aparente de hormigón [kg/m ³]	Consistencias [N/mm ²]		
			0'	10'	30'	60'		16h	24h	7d
Glenium 27	0,40	0,5	60,5	60,5	58	58	2,4405	2,765	-	-
Ejemplo 4	0,24	0,5	62,5	59	49	42	-	-	-	-
Ejemplo 5	0,30	0,5	58	66	59	49,5	2,433	8,005	16,65	44,65
Ejemplo 6	0,30	0,5	62,5	67,5	64	52	2,4425	7,03	17,0	44,70
Ejemplo 7	0,30	0,5	62	65,5	63	49,5	2,4425	6,995	17,20	46,95
Ejemplo 10a	0,30	0,5	62,5	65	59	49,5	2,427	7,31	16,10	46,20

a) Dos. = Dosificación [% en masa de polímero respecto del cemento]

b) Valor w/c = valor agua / cemento: indica la cantidad de agua necesaria para generar un mortero capaz de fluir a una cantidad constante de cemento

c) Asentamiento, determinado después de 0, 30, 60 y 90 min.

5

Los ensayos de mortero y de hormigón muestran que los copolímeros producidos ocasionan una reducción de agua comparable a la de los productos usuales en el comercio (Glenium 27, Glenium 51). A una dosificación normal de 0,2 % puede lograrse en el tiempo una procesabilidad suficiente de las mezclas de materiales de construcción. De los resultados de los estudios de consistencia no pueden reconocerse indicaciones sobre un retraso relevante de la hidratación de estas mezclas, la cual no se esperaría a priori.

10

Mediante la presente invención puede proporcionarse un agente dispersante con costes de materias primas particularmente bajos. Se logran solidez comparables que tienen cadenas laterales más cortas que, por ejemplo,

Glenium 27. Los copolímeros poseen una muy buena estabilidad al almacenamiento, en cuyo caso puede prescindirse de un secamiento rico energéticamente. Además, no debe contarse con una liberación de acetaldehído.

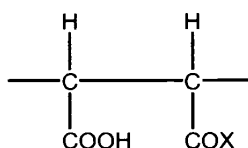
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un copolímero mediante reacción de un derivado de hemiéster de ácido maleico con un éster de vinilo en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres y de un ácido con un valor de pKa menor a 1,8, de modo que en el copolímero se generan

- 5 i) 10 a 75 % molar de una unidad estructural de derivado de hemiéster de ácido maleico α ,
 ii) 25 a 90 % molar de una unidad estructural de un éster de vinilo β ,

en cuyo caso la unidad estructural de derivado de hemiéster de ácido maleico α se representa por la siguiente fórmula general (I)

(I)



10 donde

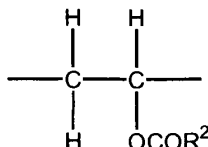
X es igual o diferente y representa $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$ donde R^1 es igual o diferente y representa un residuo de alquilo de C_1 a C_{20} ramificado o no ramificado, un residuo de cicloalquilo de C_5 a C_8 y/o residuo de alquilarilo de C_6 a C_{14} ,

m es igual o diferente y representa 2, 3 y/o 4,

n es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 150, así como la unidad estructural de éster vinilo β se representa por la siguiente fórmula general (II)

15

(II)



donde

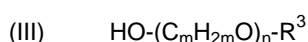
R^2 es igual o diferente y representa un residuo alquilo de C_1 a C_{12} , ramificado o no ramificado,

y

20 la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo se efectúa en una mezcla de reacción que tiene menos de 10 % en peso de agua.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción, en la que se efectúa la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo, contiene, por mol convertido en su totalidad del derivado de hemiéster de ácido maleico, 0,001 mol a 0,7 mol del ácido y respectivamente, de manera opcional, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y poliéter alcohol según la fórmula general (III)

25



donde

R^3 es igual o diferente y representa un residuo alquilo de C_1 a C_{20} , ramificado o no ramificado, un residuo cicloalquilo de C_5 a C_8 y/o un residuo alquilarilo de C_6 a C_{14} ,

30 m es igual o diferente y representa 2, 3 y/o 4,

n es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 150.

3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo en la mezcla de reacción se efectúa con la condición de que la suma de las fracciones en peso del copolímero, del ácido, del derivado de hemiéster de ácido maleico, del éster de vinilo, del ácido maleico, de la anhidrita de ácido maleico y del poliéter alcohol de la fórmula general (III) en la mezcla de reacción es de al menos 60 %.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como éster de vinilo se emplea acetato de vinilo y la unidad estructural de éster de vinilo β se representa por la fórmula general (II) de tal modo que R^2 es igual a CH_3 .

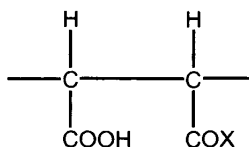
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque mediante reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el acetato de vinilo en el copolímero se generan

i) 35 a 55, de manera preferente 45 a 50 % molar de la unidad estructural de ácido maleico α ,

ii) 45 a 65, de manera preferente 50 a 55 % molar de la unidad estructural de acetato de vinilo β .

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la unidad estructural de derivado de hemiéster de ácido maleico α se representa por la siguiente fórmula general (I),

(I)



donde

X es igual o diferente y representa $-O-(C_mH_{2m}O)_n-CH_3$

m es igual o diferente y representa 2 y/o 3,

n es igual o diferente y representa un número entero de 4 a 60.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene menos de 3 % en peso de agua, de manera preferente menos de 0,2 % en peso de agua.

8. Método según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque la mezcla de reacción por mol convertido totalmente del derivado de hemiéster de ácido maleico contiene 0,01 mol a 0,3 mol, de manera preferente 0,05 mol a 0,3 mol, del ácido.

9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ácido tiene un valor de pKa de menos de 1,6, de manera preferente menos de 1,3.

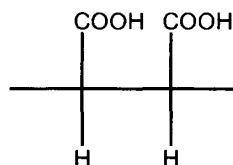
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el ácido se presenta como ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido para- toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido benzenosulfónico y/o ácido tricloroacético o una mezcla de al menos dos de estas especies.

11. Método según una de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado porque la suma de las fracciones en peso del copolímero, del ácido, del derivado de hemiéster de ácido maleico, del acetato de vinilo, del ácido maleico, de la anhidrita de ácido maleico y del poliéter alcohol de la fórmula general (III) en la mezcla de reacción es de al menos 70 %, de manera preferente de al menos 90 %.

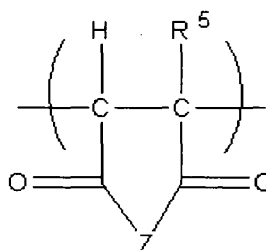
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque además del derivado de hemiéster de ácido maleico y del éster de vinilo adicionalmente también se hacen reaccionar ácido maleico y/o anhidrita de ácido maleico y en el copolímero se generan hasta 75 % molar de unidades estructurales que comprenden la unidad estructural de derivado de hemiéster de ácido maleico α , la unidad estructural de ácido maleico α y la unidad

estructural de anhídrida de ácido maleico α'' , en cuyo caso la unidad estructural de ácido maleico α' y la unidad estructural de anhídrida de ácido maleico α'' se representan respectivamente por las siguientes fórmulas (IV) y (V):

(IV)



(V)



5 donde

R^5 representa H y Z representa O.

13. Método según una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque el poliéter alcohol de la fórmula general (III) se presenta según $HO-(C_mH_{2m}O)_n-CH_3$, donde m es igual o diferente y representa 2 y/o 3 y n es igual o diferente y representa un número entero de 4 a 60.

10 14. Método según una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado porque en la mezcla de reacción además del poliéter alcohol según la fórmula general (III) están contenidos además otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono.

15 15. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque estos otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono se presentan como alcoholes alifáticos primarios, principalmente metanol, etanol, n-butanol o como alcoholes secundarios, principalmente alcohol isopropílico, ciclohexanol o mezclas de los mismos.

16. Método según la reivindicación 14 o 15, caracterizado porque los otros alcoholes que tienen máximo 12 átomos de carbono en la mezcla de reacción están presentes en un exceso molar frente a la suma del derivado de hemiéster de ácido maleico y del poliéter alcohol, según la fórmula general (III).

20 17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo se realiza a una temperatura de 0 a 150 °C, de manera preferente de 40 a 140 °C y presiones de 0 a 5 bar, de manera preferente a proximadamente a presión atmosférica.

18. Método según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el iniciador de polimerización por radicales libres se presenta como azo-compuesto o como peróxido orgánico, de manera preferente como peróxido de dibenzoilo.

25 19. Método según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo se efectúa con una conversión de al menos 80 %, de manera preferente de al menos 90 %, respecto de la suma molar del derivado de hemiéster de ácido maleico y acetato de vinilo.

20. Método según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque después de la reacción del derivado de hemiéster de ácido maleico con el éster de vinilo se neutraliza con una base.

30 21. Copolímero que puede prepararse de acuerdo con el método según una de las reivindicaciones 1 a 20.

22. Copolímero según la reivindicación 21, el cual tiene un peso molecular promedio en peso de 10000 a 350000, de manera preferente de 20000 a 200000.

23. Uso de un copolímero según la reivindicación 21 o 22 como agente dispersante para aglutinantes hidráulicos.

24. Uso según la reivindicación 23, caracterizado porque el aglutinante hidráulico se presenta como cemento, cal, yeso o anhidrita, de manera preferente como cemento.