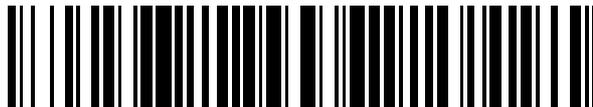


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 988**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2008 E 08163792 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2161247**

54 Título: **Procedimiento para la estabilización de policarboxilatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2013

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
ZUGERSTRASSE 50
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**BÜRGE, CHRISTIAN;
SULSER, UELI;
WOMBACHER, FRANZ;
HONERT, DIETER y
BLASK, OLIVER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 395 988 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

Procedimiento para la estabilización de policarboxilatos.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de los aditivos para sistemas de fraguado hidráulico, en particular, el agente dispersante para composiciones de hormigón. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de policarboxilatos en presencia de polvo inorgánico a una temperatura elevada, mediante el uso de al menos un antioxidante. Además, la invención se refiere a la preparación de policarboxilatos térmicamente estables y a su uso en el almacenamiento con polvo inorgánico, o durante la molienda del polvo inorgánico y, opcionalmente, un almacenamiento posterior.

10 Técnica anterior

15 Los polímeros de ácidos carboxílicos α , β -insaturados con cadenas laterales de polioxialquileo, denominados policarboxilatos, se utilizan ya desde hace mucho tiempo en la tecnología del hormigón como agentes dispersantes, en particular como hiperfluidificantes, debido a su fuerte reducción de agua. Estos polímeros tienen una estructura de polímero peine. Con el mismo valor agua/cemento (a/c), estos polímeros mejoran la capacidad de procesamiento del hormigón, o con la misma capacidad de procesamiento, reducen la demanda de agua y por lo tanto el valor a/c, lo que conduce a un aumento de la resistencia a la compresión y la densidad.

20 Los policarboxilatos convencionales a temperaturas elevadas son solamente estables de forma limitada y se descomponen en unos pocos días, por lo que ya no pueden ejercer más su efecto. Se ha mostrado en particular que el efecto de los policarboxilatos disminuye bruscamente cuando se utilizan en presencia de polvos inorgánicos, en particular de aglomerantes hidráulicos, a temperatura elevada. Estos problemas se producen, por ejemplo, durante el almacenamiento de aglomerantes hidráulicos o en la molienda de aglomerantes hidráulicos.

25 Durante el almacenamiento, los aglomerantes hidráulicos generalmente se mantienen en silos a más de 80°C, frecuentemente a más de 120°C. Además, en los silos, en particular en silos elevados, hay altas presiones que plantean exigencias especiales en la estabilización de los polímeros. Si los policarboxilatos se añaden con antelación al aglomerante, lo que es particularmente deseable en la producción de premezclados, por ejemplo, premezclados de cemento, el efecto de los policarboxilatos disminuye bruscamente después del almacenamiento a altas temperaturas.

30 Los policarboxilatos son utilizados parcialmente como aditivo de la molienda durante la molienda de aglomerantes hidráulicos, por ejemplo, de clínker. Ya que durante la molienda también se presentan temperaturas elevadas, los policarboxilatos convencionales se pueden descomponer y no poder ejercer más su efecto.

35 Hay estabilizadores conocidos que pueden ser utilizados para estabilizar polímeros, en particular, en la preparación de polímeros, o cuando se usan como adhesivo. Durante la preparación de polímeros o en el adhesivo, sin embargo, hay condiciones muy diferentes que cuando los polímeros se utilizan en presencia de polvos inorgánicos. En presencia de polvos inorgánicos, los policarboxilatos se distribuyen sobre una superficie grande. Esto los hace más vulnerables y se descomponen más rápido. Esto hace que sea todavía más difícil estabilizar los policarboxilatos, en particular a temperatura elevada.

Por tanto, existe una necesidad de desarrollar un procedimiento para la estabilización de policarboxilatos, con el que los policarboxilatos también se puedan mantener estables durante un tiempo prolongado, incluso a una temperatura elevada, en presencia de polvos inorgánicos.

40 Compendio de la invención

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento que estabiliza polímeros de policarboxilato, especialmente éter de policarboxilato, en presencia de polvo inorgánico a temperatura elevada, y que es capaz de preparar polímeros térmicamente estables.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que esto se puede lograr mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Ahora se ha encontrado que los policarboxilatos, especialmente los polímeros de éter de policarboxilato (PCE) se pueden estabilizar con antioxidantes, particularmente antioxidantes que comprenden al menos un fenol sustituido, y conservar su efecto incluso a temperatura elevada en presencia de polvo inorgánico, durante un período de tiempo prolongado. Particularmente sorprendente es que, en particular los antioxidantes, que comprenden al menos un fenol sustituido, son especialmente adecuados para estabilizar policarboxilatos que están presentes dispersos en la mezcla con un polvo inorgánico distribuidos sobre una gran superficie, en contraste con mezclas puras de polímeros en las que los polímeros están concentrados en masa.

50 Además, los antioxidantes utilizados de acuerdo en la invención proporcionan una protección a largo plazo a temperaturas elevadas, durante varias semanas o incluso meses. También se ha mostrado que los polímeros estabilizados de esta manera todavía pueden ejercer su efecto como agentes dispersantes, en particular como

fluidificantes, después de haber sido expuestos a temperaturas elevadas durante el proceso de molienda o durante un almacenamiento prolongado.

Otras realizaciones ventajosas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

Modos de llevar a cabo la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de policarboxilatos, especialmente de éteres de policarboxilato (PCE), en presencia de polvo inorgánico a una temperatura elevada, de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de policarboxilato se mezcla con al menos un antioxidante, caracterizado porque el policarboxilato se añade en forma líquida al polvo inorgánico.

10 El polvo inorgánico en cuya presencia se estabilizan los policarboxilatos, puede ser especialmente un aglomerante mineral, en particular un aglomerante hidráulico escogido entre el grupo del cemento, en particular cementos Portland o cementos aluminosos y sus mezclas respectivamente con cenizas volantes, humo de sílice, escoria, arenas de escoria y relleno de piedra caliza o cal viva, clínker, polvo hidráulico latente, polvo microscópico inerte o yeso.

15 Por "estabilización" se entiende en particular que los policarboxilatos no se descomponen durante un período de tiempo más largo y así se conserva su efecto. Preferiblemente, la estabilización del polímero de policarboxilato se conserva al menos una semana, preferentemente al menos 4 semanas.

20 Por "temperatura elevada" se entiende una temperatura de al menos 40°C, preferiblemente de 80 a 160°C. Por ejemplo, el clínker de cemento después del proceso de cocción a más de 1000°C, se suelen enfriar a una temperatura de aproximadamente 100 a 200°C y se almacenan, por ejemplo en silos, normalmente a una temperatura de aproximadamente 80 a 150°C, especialmente a aproximadamente 80 a 120°C. De este modo, una "temperatura elevada" está presente, por ejemplo, durante el almacenamiento de polvo inorgánico, por ejemplo, durante el almacenamiento de cemento o de clínker de cemento.

La "temperatura elevada" también puede aparecer durante la molienda del polvo inorgánico.

25 En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se aplica al menos un antioxidante durante la alimentación del polvo inorgánico, particularmente durante la alimentación del cemento sobre el polvo inorgánico. Preferiblemente, el polvo inorgánico, tal como cemento, durante el proceso de alimentación, por ejemplo, en canales de transporte a los depósitos, por ejemplo, al silo o a medios de transporte tal como un camión, se mezcla especialmente revestido con al menos un antioxidante.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de policarboxilatos, especialmente éteres de policarboxilato (PCE), que comprende la etapa de mezclar el polímero de policarboxilato antes, durante o después de la adición del polímero de policarboxilato al polvo inorgánico, con al menos un antioxidante, y que la estabilización se mantiene durante al menos una semana, preferiblemente durante al menos 4 semanas a temperaturas de al menos 40°C, preferentemente de al menos 80°C, incluso más preferiblemente de al menos 100°C.

35 En una realización adicional, al menos un antioxidante se añade al polvo inorgánico antes de la molienda del polvo inorgánico, particularmente antes de la molienda del clínker de cemento.

El antioxidante se puede añadir simultáneamente, antes o después del policarboxilato, al polvo inorgánico.

40 En una realización, el antioxidante se mezcla previamente con el policarboxilato y esta mezcla en un momento deseado durante el proceso de producción del polvo inorgánico, en particular del cemento, por ejemplo, antes de la molienda, o durante la alimentación del polvo inorgánico antes de su almacenamiento, se mezcla con el polvo inorgánico, o se aplica sobre el polvo inorgánico, de modo que se obtiene, por ejemplo, un polvo inorgánico, que está recubierto con la mezcla de policarboxilato y antioxidante. La alimentación o el transporte del polvo inorgánico se pueden realizar con dispositivos conocidos por los expertos, por ejemplo, canales de flujo de aire, en donde el transporte se realiza de forma neumática y gravimétrica. El proceso de molienda se lleva a cabo habitualmente en un molino de cemento, por ejemplo, en un molino de bolas. En principio, se pueden utilizar también otros molinos, tales como los que se conocen en la industria del cemento.

45 También es posible que el antioxidante se polimerice en el policarboxilato, de modo que el polímero peine contenga el antioxidante como una cadena lateral. Esto puede hacerse, por ejemplo, en la preparación del policarboxilato, por ejemplo, mediante la esterificación de análogos de polímeros o la polimerización por radicales, en particular mediante polimerización por radicales.

50 Típicamente, el polímero de policarboxilato o el aditivo que comprende al menos un antioxidante y al menos un polímero de policarboxilato, se puede añadir en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, en relación con el peso del polvo inorgánico, y en particular con el peso del aglomerante.

El antioxidante se añade en una cantidad de 0,0001 a 1% en peso, preferentemente en una cantidad de 0,0001 a

0,01% en peso, en relación con el peso del polvo inorgánico, y en particular con el peso del aglomerante.

El antioxidante también se puede añadir al polvo inorgánico de forma separada del polímero de policarboxilato. Por ejemplo, es adecuado que al polvo inorgánico se añada en primer lugar el polímero de policarboxilato y, a continuación, el antioxidante.

- 5 Los antioxidantes adecuados se seleccionan, por ejemplo, a partir del grupo de fenoles sustituidos, en particular fenoles impedidos estéricamente o hidroquinonas.

Son particularmente adecuados los antioxidantes, que comprenden al menos un fenol sustituido, o una amina aromática sustituida. Son particularmente adecuados los fenoles o las hidroquinonas impedidos estéricamente o las aminas aromáticas impedidas estéricamente.

- 10 Ejemplos de fenoles impedidos estéricamente son 2-t-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol (butilhidroxitolueno, BHT), 2-t-butil-4-metoxifenol (butilhidroxianisol, BHA), pentaeritritil-tetraquis-[3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (Irganox[®] 1010), 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-t-butilfenol, orto-terc-butilfenol, éster de ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenceno-propiónico de alcoholes C4-C22, 4,4'-butiliden-bis-(6-t-butil-3-metilfenol), 4,4'-metiliden-bis-(2,6-di-t-butilfenol), éster de ácido 3,5-bis(1,1-di-terc-butil)-4-hidroxifenil-propiónico de alcoholes C4-C22, 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 1,1-bis-(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(1-metil-ciclohexil)fenol], tetraquis[metilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, N,N'-hexametilen-bis(amida de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocínámico), octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,1,3-tris-(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)mesitileno, etilenglicol-bis[3,3-bis(3'-t-butil-4'-hidroxifenil)butirato], di-(3-t-butil-4'-hidroxi-5-metilfenil)diclopendadieno, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 1,3,5-tri-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330), 1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, éster de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil-propiónico, éster de ácido 5-t-butil-4-hidroxi-3-metilfenil-propiónico, amida de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropiónico, éster de ácido 3,5-di-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenzopropiónico, 1,6-hexanodiol-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, trietilenglicol-bis-3-(t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), 2-metil-4,6-bis((octiltio)metil)fenol (Irganox[®] 1520), 4,4'-tio-bis-(6-t-butil-3-metil-fenol), 2,2'-tiodietil-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato.

- 30 Se prefieren 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), trietilenglicol-bis-3-(t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y tetraquis[metilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato]metano, o antioxidantes como los comercializados con la marca Irganox[®] de Ciba Spezialitätēnchemie, en particular 2-metil-4,6-bis((octiltio)metil)fenol (Irganox[®] 1520), pentaeritritil-tetraquis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox[®] 1010), o 1,3,5-tri-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330).

Ejemplos de hidroquinonas impedidas estéricamente son 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-t-butil-hidroquinona.

- 35 En una realización preferida, el antioxidante es un fenol sustituido, en particular un fenol impedido estéricamente, por ejemplo, como el que se puede obtener bajo el nombre de Irganox[®] de Ciba. Preferiblemente, el fenol sustituido se selecciona entre el grupo que consiste en butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), bisfenol A, bisfenol F, ácido salicílico, hidroquinona, vainillina, bifenildiol, por ejemplo, 4,4'-bifenildiol o 2,2'-bifenildiol, galato y policondensados de fenol.

- 40 Por "policarboxilato" se entiende en toda esta memoria, un polímero que tiene grupos carboxi. En particular, en la presente invención se trata de polímeros peine de éter de policarboxilato (PCE) que tienen cadenas laterales de polioxilquileno.

- 45 Los policarboxilatos particularmente adecuados incluyen al menos una cadena principal que contiene grupos hidrocarbonados, al menos una cadena lateral que comprende al menos un grupo ácido, especialmente un grupo de ácido carboxílico, o una sal del mismo, y al menos una cadena lateral que comprende al menos un grupo polioxilquileno, en donde el grupo polioxilquileno está unido a través de un conector a la cadena principal que comprende al menos un grupo éster, éter, amida y/o imida, preferiblemente al menos un grupo éster o amida, y todavía más preferiblemente al menos un grupo éster y un grupo amida. Además de los grupos de ácido carboxílico y los grupos de polioxilquileno, otros grupos funcionales o no funcionales pueden estar unidos a la cadena principal.

- 55 El conector comprende al menos un grupo éster, éter, amida o imida, preferiblemente un grupo éster o amida, preferiblemente seleccionado entre el grupo que consiste en -COO-, -CO-NH-, -R-COO- y -R-CO-NH-, en donde R es, independientemente uno de otro, un radical alquileo C₁ - C₆. El policarboxilato puede incluir diferentes cadenas laterales que comprenden al menos un grupo polioxilquileno, y que están unidas a través de conectores diferentes a la cadena principal. Por ejemplo, el policarboxilato puede comprender cadenas laterales, que están unidas a la cadena principal a través de un grupo éster, éter, amida o imida, o mezclas de los mismos. En un policarboxilato, pueden estar también presentes conectores de éster, éter, amida o imida de forma mezclada. Se prefieren los policarboxilatos, en los que una parte de las cadenas laterales que comprende al menos un grupo polioxilquileno

está unida a la cadena principal a través de un grupo éster y otra parte de las cadenas laterales que comprende al menos un grupo polioxialquileno, está unida a la cadena principal a través de un grupo amida.

- 5 El grupo polioxialquileno se basa en compuestos que contienen epóxido polimerizado, tales como por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno u óxido de feniletileno. La cadena lateral que comprende grupos polioxialquileno, contiene o consiste preferentemente en grupos polioxietileno, grupos polioxipropileno o mezclas de grupos oxietileno y oxipropileno.

En una realización, preferiblemente el policarboxilato comprende preferentemente

- a) al menos una unidad de ácido **A** de fórmula (I); y



- 10 b) al menos una unidad estructural **B** de fórmula (II);



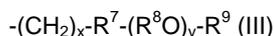
y opcionalmente

- c) al menos una unidad estructural adicional **C**.

- 15 En ese caso, R^1 y R^2 son independientemente uno de otro, H, COOM, CH_2COOM o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en particular H o CH_3 ; R^3 es independientemente uno de otro, H, CH_3 , COOM o CH_2COOM , en particular, H; y R^4 es, independientemente uno de otro, un radical de ácido carboxílico, en particular COOM; o R^3 puede formar con R^4 un anillo $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$.

- 20 M significa H, metal alcalino, metal alcalinotérreo u otros átomos de metal di- o trivalentes, amonio, alquil-amonio, o una mezcla de los mismos, en particular H, Na, Ca/2, Mg/2, NH_4 o un amonio orgánico. Es evidente para el experto en la técnica que con los iones polivalentes, debe estar presente un contraión adicional, que, entre otras cosas, puede ser también un carboxilato de la misma o de otra molécula del polímero **P**. Los compuestos de amonio son particularmente tetraalquilamonio o también HR_3N^+ , en donde R es un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo C_1 - a C_6 , preferiblemente etilo o butilo. Los iones de amonio se obtienen en particular mediante la neutralización del grupo carboxilo con aminas terciarias disponibles en el mercado.

- 25 R^5 representa independientemente uno de otro, un radical de fórmula (III)



- 30 En este caso, R^7 representa independientemente uno de otro, un conector de éster o de amida, preferiblemente $-\text{COO}-$ o $-\text{CO}-\text{NH}-$. R^8 representa un grupo alquileno C_2 - C_6 , preferiblemente un grupo alquileno C_2 - C_4 o una mezcla de grupos alquileno C_2 , C_3 y/o C_4 , en cualquier orden; y R^9 representa H, un radical alquilo o cicloalquilo C_1 - C_{12} , un radical alquilarilo o aralquilo C_7 - C_{20} , o un radical arilo sustituido o no sustituido, o un radical orgánico monovalente con 1 a 30 átomos de C, que comprende opcionalmente heteroátomos.

R^6 representa independientemente uno de otro, H, CH_3 , COOM o CH_2COOM o un sustituyente como se ha definido para R^5 , preferiblemente H.

- 35 El índice x tiene independientemente uno de otro, el valor 0 o 1; e y representa independientemente uno de otro, un valor de 3 - 250, preferiblemente de 10 - 120.

- 40 Ejemplos de unidades de ácido **A** adecuadas son unidades que se forman por la polimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutactónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido maleamínico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido crotónico, o derivados o análogos de los mismos, tales como la semiamida que proviene de ácido maleico y ácido sulfanílico, especialmente la amida de ácido N-(4-sulfofenil)maleico. Se prefieren los ácidos monocarboxílicos. Particularmente adecuado como unidad de ácido **A** es una unidad, formada por la polimerización de una unidad de ácido (met)acrílico o una sal del mismo. El "ácido (met)acrílico" se define a lo largo de este documento, como ácido acrílico y ácido metacrílico o como mezclas de los mismos.

- 5 Preferiblemente, la unidad de al menos un ácido **A** de fórmula (I) está parcial o totalmente neutralizada. La unidad de ácido puede estar presente como ácido libre o también como sal o como sal parcial, en donde aquí el término "sal" y a continuación, comprende además de las sales clásicas, tales como las que se obtienen por neutralización con una base, también incluye compuestos químicos complejos entre iones metálicos y los grupos carboxilato o carboxilo como ligandos.
- 10 La unidad estructural adicional **C**, puede comprender otra unidad de éter, éster, amida o imida, preferiblemente una unidad amida o éster. Por ejemplo, la unidad estructural adicional **C** puede comprender grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, éster de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido carbonilamidometilpropanosulfónico y sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, poli(oxialquilen)oxicarbonilo, poli(oxialquilen)aminocarbonilo, poli(oxialquilen)oxialquilo poli(oxialquilen)oxi, hidroxietiloxicarbonilo, acetoxi, fenilo o N-pirrolidonilo. Preferiblemente, la unidad estructural adicional **C** comprende grupos polioxialquileno, preferiblemente grupos polioxietileno, grupos polioxipropileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, la unidad estructural **C** puede ser una unidad éster preparada por la reacción de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico con un alcohol alquílico, especialmente un alquilalcohol C₆ - C₂₀.
- 15 El policarboxilato puede tener una combinación de diferentes unidades estructurales de cada unidad estructural **A**, **B** y opcionalmente **C**. Por ejemplo, varias unidades estructurales **A** pueden estar presentes en forma de mezcla en el policarboxilato, tal como por ejemplo, una mezcla de unidades de ácido metacrílico con unidades de ácido acrílico. O una pluralidad de unidades **B** diferentes de éster y/o amida pueden estar presentes en forma de mezcla en el polímero **P**, como por ejemplo varias unidades **B** de éster con diferentes sustituyentes R⁸. Se prefiere, por ejemplo, el uso combinado de unidades de éster y unidades de amida o el uso común de distintos grupos polioxialquilenos, en particular de polioxietileno con polioxipropileno, o el uso común de grupos polioxialquileno, en particular de polioxietileno con diferente peso molecular.
- 20 En una realización particularmente preferida, el policarboxilato comprende al menos una unidad de éster y al menos una unidad de amida.
- 25 En una realización preferida, el policarboxilato comprende de 10 a 90% en moles, preferiblemente 20 a 80% en moles de la unidad de ácido **A** de fórmula (I), 10 a 90% en moles, preferiblemente 20 a 80% en moles de la unidad estructural **B** de fórmula (II), y opcionalmente de 0 a 30% en moles de la unidad estructural **C**, en cada caso basándose en la cantidad molar total de las unidades estructurales de **A**, **B** y **C** en el policarboxilato.
- 30 La secuencia de las unidades estructurales individuales **A**, **B** y **C** en el policarboxilato puede ser alterna, aleatoria, estadística, por bloques o al azar.
- El policarboxilato tiene preferiblemente un peso molecular M_w en el intervalo de 8.000 - 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 - 100.000 g/mol, más preferiblemente de 25.000 - 80.000 g/mol.
- Bajo "peso molecular" o "peso molar" se entiende en el sentido de la invención, el peso molecular medio ponderado M_w.
- 35 El policarboxilato se puede preparar de varias maneras. Esencialmente se emplean dos procedimientos. En un primer procedimiento, los polímeros se preparan en una denominada reacción del análogo de polímero a partir de un policarboxilato y de los respectivos alcoholes y/o aminas. En un segundo procedimiento, los polímeros se preparan a partir de los respectivos monómeros con funciones de ácido carboxílico insaturado, éster y/o amida, mediante polimerización por radicales.
- 40 Los polímeros particularmente preferidos se preparan por la reacción del análogo de polímero de acuerdo con el primer procedimiento. En este caso, un polímero, que contiene grupos carboxilo latentes o libres reacciona con uno o varios compuestos que contienen funciones amina o hidroxilo bajo condiciones que conducen a una amidación o esterificación parcial de los grupos carboxilo. La reacción del análogo de polímero tiene la gran ventaja de que a partir de polímeros disponibles comercialmente de ácidos α y β-insaturados, en particular de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, especialmente a partir de poli(ácidos (met)acrílicos), variando la cantidad, el tipo y la relación de alcohol y amina, se pueden obtener de manera sencilla y segura diferentes polímeros peine con propiedades muy diferentes. Tales reacciones del análogo de polímero se describen, por ejemplo, en los documentos WO97/35814A1, WO95/09821A2, DE 100 15 135A1, EP 1138697A1, EP1348729A1 y WO2005/090416A1. Los detalles de la reacción del análogo de polímero se describen por ejemplo en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7, línea 20 hasta la página 8, línea 50, así como en sus ejemplos o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 hasta la página 5, línea 38, así como en sus ejemplos. Los policarboxilatos también se pueden obtener en estado de agregado sólido, tal y como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en la página 3 hasta la página 5 y en sus ejemplos.
- 50 En un segundo procedimiento de preparación, el policarboxilato se prepara a través de la polimerización por radicales de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílico insaturados con ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, amidas de ácidos carboxílicos insaturados, imidas de ácidos carboxílicos insaturados, éteres de alilo o éteres de vinilo. Los ácidos carboxílicos en el polímero peine acabado pueden estar presentes en forma de su ácido libre, o parcial o totalmente en forma de sus sales. La ruta a través de la polimerización por radicales es el método más
- 55

común, a pesar de que se complica con compuestos especiales por la disponibilidad comercial de los correspondientes monómeros y requiere un control minucioso del proceso.

El policarboxilato se utiliza en forma líquida, ya sea solo o como parte de un agente dispersante, en particular un fluidificante.

- 5 El policarboxilato se puede utilizar como un policarboxilato aislado o como una mezcla de varios policarboxilatos. También se puede utilizar uno o varios policarboxilatos con otros agentes dispersantes, especialmente o mezclas de agentes dispersantes.

10 Los policarboxilatos o las mezclas que contienen los policarboxilatos pueden contener componentes adicionales para el uso de acuerdo con la invención. Ejemplos de otros componentes son disolventes o aditivos, tales como otros fluidificantes, tales como lignosulfonatos, condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados o éteres de policarboxilato (PCE), acelerantes, retardantes, inhibidores de la contracción, agentes antiespumantes o espumantes.

15 Si se utiliza el policarboxilato en forma líquida, en la reacción se emplea preferentemente un disolvente. Los disolventes preferidos son, por ejemplo, alcoholes, en particular etanol o isopropanol, y agua, en donde el agua es el disolvente más preferido. Dependiendo del tipo de policarboxilato, se produce una dispersión o una solución. Se prefiere una solución.

20 La solución o dispersión acuosa puede comprender componentes adicionales. Ejemplos de los mismos incluyen disolventes o aditivos, tales como son habituales en los productos químicos de la construcción, en particular agentes tensioactivos, estabilizantes contra el calor y la luz, colorantes, antiespumantes, aceleradores, retardadores, espumantes.

El policarboxilato también puede estar presente en estado de agregado sólido. Por polímeros en estado de agregado sólido se entiende de acuerdo con la invención, polímeros que a temperatura ambiente se encuentran en estado de agregado sólido y que son, por ejemplo, polvos, escamas, perlas, gránulos o placas y se pueden transportar y almacenar fácilmente en esta forma.

- 25 Al menos un antioxidante puede ser un componente de una mezcla de polímeros, en particular de una solución de polímeros, o se puede añadir de forma separada en forma sólida o líquida al policarboxilato o al polvo inorgánico, o se puede moler junto con el policarboxilato y el polvo inorgánico.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de al menos un antioxidante para la preparación de polímeros de policarboxilato térmicamente estables en presencia de polvo inorgánico a una temperatura elevada.

- 30 Para preparar los polímeros de policarboxilato térmicamente estables, que también son estables en presencia de polvo inorgánico a temperatura elevada, el polímero de policarboxilato se mezcla, antes, durante o después de la adición del polímero al polvo inorgánico, con al menos un antioxidante.

35 Preferiblemente, el antioxidante se añade al polvo inorgánico junto con el policarboxilato. Esta adición se realiza de forma particularmente preferida antes del proceso de molienda o durante la alimentación del polvo inorgánico al lugar de almacenamiento.

40 Se ha mostrado que los antioxidantes son particularmente adecuados para estabilizar policarboxilatos, especialmente éter de policarboxilato, que se utiliza en presencia de polvos inorgánicos, en particular cemento, también a temperatura elevada. Es sorprendente que sean particularmente adecuados en especial los fenoles sustituidos o las aminas aromáticas sustituidas para la estabilización de policarboxilatos, los cuales están presentes en el polvo inorgánico, distribuidos sobre una gran superficie. Debido a que en presencia de polvos inorgánicos hay unas condiciones especiales, tales como dicha temperatura elevada y la presencia de una gran superficie, con las que se dificulta una posible estabilización de los policarboxilatos. Normalmente, los policarboxilatos se descomponen con estas condiciones y los estabilizadores conocidos no son adecuados para estabilizar los policarboxilatos. Incluso se ha mostrado que con los antioxidantes empleados de acuerdo con la invención, se puede conseguir una

45 estabilización de los policarboxilatos en condiciones especialmente rigurosas, como cuando se añaden los policarboxilatos al cemento antes de la molienda y, posteriormente se exponen a temperaturas y presiones elevadas, incluso durante el almacenamiento en silos de cemento.

50 También es sorprendente que el efecto estabilizador se mantiene durante un tiempo prolongado, preferiblemente al menos una semana, especialmente preferido al menos 4 semanas, mientras que los estabilizadores conocidos son adecuados para la estabilización en ciertas condiciones, que están presentes durante un corto periodo de tiempo.

Ejemplos

La invención se explica ahora con más detalle basándose en los siguientes ejemplos.

1. Antioxidantes utilizados

Nº	Tipo	Nombre	Fabricante
A-1	2-metil-4,6-bis((octiltio)-metil)fenol	Irganox [®] 1520 L	Ciba Speciality Chemical
A-2	2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano	Bisfenol-A	Nordmann, Rassmann GmbH
V-1	Ácido ascórbico		Fluka
V-2	Ácido 4-aminobenzoico		Fluka

Tabla 1: Materias primas utilizadas

2. Ensayos para Mortero

La eficacia de los polímeros de acuerdo con la invención se ensayó en un mortero.

- 5 En una primera etapa el cemento Portland (CEM I 42.5R Suiza) se recubrió con una mezcla de policarboxilato-antioxidante. Para ello, el cemento se vertió a través de un embudo en un dispositivo de alimentación, que preferiblemente comprende deslizadores de soplado de aire. Con ayuda de aire comprimido, se pulverizó 0,3% en peso, basado en el cemento de una solución acuosa, que contiene una solución acuosa de un fluidificante de policarboxilato (por ejemplo, Sika[®] ViscoCrete[®] 3082, obtenible en Sika Schweiz AG) y una cantidad de antioxidante que se especifica en la Tabla 2 (basándose en la solución acuosa de fluidificante de policarboxilato), en la región de los deslizadores de soplado de aire y, por lo tanto, se aplicó al cemento. El cemento recubierto fue transportado adicionalmente en un contenedor para transporte o un dispositivo de almacenamiento y se almacenó ahí a temperatura ambiente o a 90°C durante el período de tiempo indicado en la Tabla 2.

Después del almacenamiento se preparó la siguiente mezcla para mortero:

Composición de la mezcla de mortero (MM): (grano máximo 8 mm)	Cantidad en g
Cemento Portland recubierto (CEM I 42.5R suizo)	850
Relleno de piedra caliza	141
Arena 0-1 mm	738
Arena 1-4 mm	1107
Arena 4-8 mm	1154

- 15 Las arenas, el relleno y el cemento recubierto con policarboxilato y antioxidante se mezclaron en seco durante 1 minuto en una mezcladora Hobart. En 30 segundos se añadió el agua de la mezcla y se mezcló durante otros 2,5 minutos. El tiempo de mezclado total en húmedo fue de 3 minutos. El valor agua/cemento (valor a/c) era de 0,46. Para determinar la eficacia, se determinó la medida del escurrimiento (ABM) (Tabla 2) del mortero de acuerdo con la norma EN 1015-3, después de 0, 30 y 60 minutos.

Para determinar la eficacia del antioxidante de acuerdo con la invención, el cemento se recubrió con diversos antioxidantes (véase la Tabla 2). Los Ejemplos 1 a 9 son ejemplos de acuerdo con la invención, mientras que los Ejemplos 10 a 17 son ejemplos comparativos.

Nº	Antioxidante	% en peso de antioxidante en relación con ViscoCrete [®] 3082	Días (d) después del almacenamiento		ABM (mm)		
			TA	90°C	0 min	30 min	60 min
1	A-1	5% en peso	0	0	211	189	183
2	A-1	5% en peso	35		213	184	177
3	A-1	5% en peso		21	221	202	184

ES 2 395 988 T3

4	A-1	5% en peso		35	200	180	165
5	A-1	2,5% en peso		21	222	174	157
6	A-2	5% en peso	0	0	202	176	173
7	A-2	5% en peso	35		212	183	181
8	A-2	5% en peso		21	201	172	168
9	A-2	5% en peso		35	204	179	167
10	V-1	5% en peso	0	0	203	175	173
11	V-1	5% en peso		21	174	149	145
12	V-2	0,4% en peso	0	0	204	169	161
13	V-2	0,4% en peso		21	165	146	133
14	-	-	0	0	211	190	178
15	-	-	35		215	186	184
16	-	-		21	163	148	136
17	-	-		35	162	137	135

Tabla 2: Medida del escurrimiento (ABM) de una mezcla de mortero en mm después de 0, 30 y 60 minutos (min), después de un almacenamiento del cemento recubierto a temperatura ambiente (TA) y a 90°C durante 0, 21 y 35 días (d).

- 5 Los resultados de la Tabla 2 muestran que el antioxidante de acuerdo con la invención es adecuado para estabilizar policarboxilatos también a temperatura elevada (90°C). A temperatura ambiente (TA), los policarboxilatos pueden mantener su efecto después de un almacenamiento prolongado (35 días) y tienen buenas propiedades fluidificantes con una buena medida del escurrimiento. Sin embargo, si los policarboxilatos se almacenan a temperatura elevada (90°C), se pueden observar unas diferencias significativas entre los Ejemplos de acuerdo con la invención con antioxidante y los Ejemplos Comparativos sin antioxidante.

- 10 Los Ejemplos de acuerdo con la invención con antioxidantes tienen, incluso después de tres o cuatro semanas (en esta memoria, después de 21 o 35 días) una medida del escurrimiento deseada, superior a 200 mm, y se confirma que los policarboxilatos no se descomponen también a una temperatura elevada de 90°C, sino que pueden conservar su efecto.

- 15 Los Ejemplos comparativos con el estabilizador comparativo **V-1** o **V-2**, muestran unos valores malos ya después de 21 días almacenados a 90°C. En los ejemplos comparativos sin antioxidante o estabilizador, la medida del escurrimiento disminuye por debajo del valor deseado de 200 mm, ya al cabo de pocos días y con ello se demuestra que los policarboxilatos no pueden tener su efecto completo, ya que durante el almacenamiento a 90°C se descomponen.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la estabilización de policarboxilatos en presencia de polvo inorgánico a una temperatura elevada, en donde el polímero de policarboxilato se mezcla con al menos un antioxidante, caracterizado porque el policarboxilato se añade en forma líquida en una cantidad de 0,001 – 10% en peso en relación con el peso del polvo inorgánico, al polvo inorgánico y en donde al menos un antioxidante se añade al polvo inorgánico en una cantidad de 0,0001 a 1% en peso en relación con el peso del polvo inorgánico, en donde al menos un antioxidante es un fenol sustituido, seleccionado entre el grupo compuesto por butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, cresol, bisfenol A, bisfenol F, ácido salicílico, hidroquinona, vainillina, bifenildiol, galato o policondensados de fenol.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un antioxidante se selecciona entre el grupo que consiste en fenoles sustituidos.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero de policarboxilato comprende al menos una unidad de ácido, al menos una unidad que comprende grupos polioxialquilenos y opcionalmente al menos una unidad adicional.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero de policarboxilato se puede obtener o se prepara mediante una reacción de esterificación del análogo de polímero y, opcionalmente, por amidación de un poli(ácido carboxílico).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polvo inorgánico es un aglomerante mineral, en particular un aglomerante hidráulico, escogido entre el grupo de cemento, en particular los cementos Portland o los cementos aluminosos y sus mezclas respectivas con cenizas volantes, humo de sílice, escorias, arenas metalúrgicas y relleno de piedra caliza o cal viva, un polvo hidráulico latente, polvo inerte microscópico o yeso.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura elevada es de al menos 40°C, preferentemente al menos 80°C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el antioxidante se utiliza en una cantidad de 0,01 a 50% en peso, preferentemente de 0,1 a 15% en peso referido al peso total del polímero de policarboxilato.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura elevada tiene lugar durante el almacenamiento del polvo inorgánico recubierto con policarboxilatos estables a la temperatura.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos un antioxidante se aplica sobre el polvo inorgánico cuando se alimenta el polvo inorgánico, en particular cuando se alimenta el cemento.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura elevada tiene lugar durante la molienda del polvo inorgánico y opcionalmente durante el posterior almacenamiento.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estabilización del polímero de policarboxilato se mantiene durante al menos una semana, preferentemente al menos 4 semanas.