

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 438**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 24/28 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2010 E 10006558 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2266927**

54 Título: **Polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

23.06.2009 KR 20090055767

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

02.01.2014

73 Titular/es:

**SILKROAD C&T CO., LTD (100.0%)
Diplomatic Center 9 floor 1376-1 2-dong Seocho-gu
Seoul 137-863, KR**

72 Inventor/es:

**CHA, CHEOL YONG;
PARK, KWANG YOUNG;
CHOI, YOUNG GOOK;
KIM, OH JIN y
JANG, MYUNG WOOK**

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 436 438 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

Polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta y procedimiento para su preparación.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta, y más específicamente, a un polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta, preparado a partir del 30 al 95% en peso de un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) y del 5 al 70% en peso de un monómero orgánico aniónico insaturado (b), y un procedimiento para la preparación del mismo.

15 **[0002]** Más específicamente, la presente invención se refiere a un nuevo polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta adecuado para utilización en hormigón de resistencia ultra alta, en el que dicho polímero tiene tanto alta capacidad de reducción de agua, una ventaja de los aditivos de polímero de ácido policarboxílico, como capacidad antiespumante en proporción al contenido de los derivados de uretano presentes en las cadenas laterales, mejorando así la manejabilidad y la resistencia de la composición de hormigón sin utilizar agente antiespumante alguno, y un procedimiento para la preparación del mismo.

20 Descripción de la técnica relacionada

25 **[0003]** Aditivos para hormigón de polímero a base de ácido policarboxílico se utilizan generalmente como agentes reductores de agua y plastificantes para composiciones de hormigón, tales como pastas de cemento, mortero y hormigón, que son necesarios en composiciones de hormigón para formar materiales estructurales para ingeniería civil y construcción.

30 **[0004]** Un polímero de ácido policarboxílico aditivo para hormigón tal, mejora la fluidez de las composiciones de hormigón y por lo tanto disminuye considerablemente la cantidad de agua requerida, por tanto mejorando ventajosamente la resistencia y durabilidad de estructuras de ingeniería civil y de construcción. Tal polímero de ácido policarboxílico aditivo para hormigón, presenta una alta capacidad de reducción de agua y fluidez, en comparación con los aditivos convencionales de sulfonato de lignina o mezclas de sulfonato de polinaftaleno y por lo tanto se usa comúnmente como un aditivo para el hormigón de alto rendimiento.

35 **[0005]** Sin embargo, el aumento de la población y las limitaciones geográficas de la sociedad contemporánea han dado lugar a la necesidad de rascacielos, y de composiciones de hormigón que requieren alta resistencia y durabilidad, referidas como composiciones de hormigón de resistencia ultra-alta. Un aditivo de alto rendimiento con alta capacidad de reducción de agua se utiliza como aditivo para hormigón de resistencia ultra alta para preparar una composición de hormigón de ultra alta resistencia tal. Un aditivo para hormigón de resistencia ultra alta generalmente usado, es un copolímero de ácido carboxílico insaturado y éster de polialquilenglicol insaturado que tiene una desventaja de presentar manejabilidad considerablemente deteriorada debido a la alta capacidad de reducción de agua y baja relación agua/cemento. En consecuencia, existe una necesidad de aditivos para hormigón de ultra-alta resistencia novedosos.

45 **[0006]** Como aditivos para hormigón de ácidos policarboxílicos, la publicación de patente japonesa N ° 10-0003085 da a conocer un aditivo para hormigón de ácido policarboxílico que se prepara a partir del 20 al 60% en moles de un monómero de (met) acrilato de alquilo y el 15 al 40% en moles de monómero insaturado de polialquilenglicol y que comprende un polímero con un peso molecular promedio en peso de 20.000 o menor.

50 **[0007]** El documento US 2004/030007 A1 parece estar relacionado con el campo técnico de los morteros, hormigones y otras composiciones basadas en cemento. Dicho esto, una de las diversas diferencias entre la presente invención y US 2004/030007 A1 es que en la presente invención, se requiere un diol para preparar nuevo compuesto (a) de fórmula (I) como se describe en este documento. En contraposición, en US 2004/030007 A1 no se emplea diol alguno. Por consiguiente, el producto de la presente invención es claramente diferente de la de US 55 2004/030007, que también guarda silencio respecto del peso molecular. Una diferencia adicional, por ejemplo, es que US 2004/030007 A1 también parece que debe incluir, al menos, un monómero no iónico.

60 **[0008]** Los documentos US 6.376.581 y EP 1 437 330 A1 parecen ambos relacionarse con el campo de dispersantes para cemento. Dicho esto, entre otras cosas ninguno de ellos utiliza un diol de acuerdo con la presente invención con el fin de preparar el compuesto novedoso (a) de fórmula (I) como se describe en este documento. Por lo tanto, la presente invención también es claramente diferente tanto del US 6.376.581 como del EP 1 437 330 A1.

[0009] Además, la publicación de patente japonesa n° Sho. 59-18338 da a conocer un agente dispersante para cemento preparado por copolimerización de monómeros de éster de (met) acrilato de polialquilenglicol y monómeros

de de ácido (met)acrílico. El agente dispersante para cemento descrito en los documentos de patente, tiene cadenas de polialquilenglicol que son grupos hidrófilos no iónicos y grupos de ácidos carboxílicos aniónicos en las respectivas moléculas, implicando hidrofiliidad de electrones e impedimento estérico, inhibición de adsorción de agregación de las partículas de cemento, y muestra bajos efectos de retardo de endurecimiento del cemento, no obstante a una buena capacidad de dispersión.

[0010] Por otra parte, la patente US N° 5.661.206 sugiere la utilización de copolímeros de una mezcla de monómero de ácido policarboxílico y copolímeros de monómeros de éster de ácido (met) acrílico mono glicol polialqueno alcoxi y monómeros de ácido policarboxílico como plastificantes para aumentar la fluidez de la lechada de cemento y resolver la indeseada reducción de asentamiento con el paso del tiempo.

[0011] Además, la publicación de patente JP N° 2003-0065580 describe la utilización de monómeros de aducto de óxido de etileno de polietilenimina insaturado (EO), en los que los enlaces insaturados en cuanto a ácido orgánico insaturado se incorporan en un aducto de óxido de polietilenimina-etileno y monómeros de ácido orgánico y monómeros de ácidos orgánicos insaturados para aditivos para hormigón de ultra-alta resistencia para mejorar la capacidad de reducción de agua y la manejabilidad de composiciones de hormigón.

[0012] Como tal, se da a conocer en los documentos de la técnica la incorporación de una combinación de mono (met) acrilato de polialqueno glicol / copolímeros de ácido (met) acrílico, mono alquil éter de polialqueno glicol / copolímeros de ácido maleico y aducto EO de polietilenimina / copolímeros de ácido orgánico insaturados como un aditivo de una mezcla cementosa.

[0013] Sin embargo, los aditivos de hormigón descritos en los documentos de patente exhiben alta capacidad de reducción de agua, pero implican, desventajosamente, baja manejabilidad de una composición de hormigón con baja relación agua / cemento. Además, estos aditivos para hormigón comprenden una pequeña cantidad de agente antiespumante para hacer uniformes las espumas de composiciones de hormigón. Este agente antiespumante es hidrófobo, a diferencia del aditivo, lo que provoca la separación de fases entre los mismos.

[0014] Con el fin de resolver los problemas anteriormente mencionados, la presente invención incorpora monómeros novedosos para proporcionar polímeros de uretano aplicables a aditivos de hormigón que pueden presentar capacidad de reducción de agua superior, mejorando considerablemente la capacidad de manejabilidad, incluso utilizando una baja relación agua / cemento y que tienen espumas uniformes debido a la superior capacidad de formación de espuma, sin añadir ningún agente antiespumante, y un método para la preparación de los polímeros de uretano. Los polímeros de uretano pueden aplicarse al hormigón y otros ámbitos industriales y siendo esperado que tengan aplicabilidad potencial infinita.

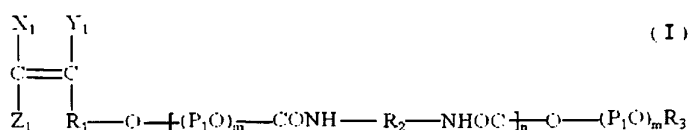
Sumario de la invención

[0015] Como se describe aquí, el objeto subyacente de la presente invención es logrado preferiblemente por medio de las reivindicaciones independientes adjuntas. Las reivindicaciones dependientes ilustran ventajosamente aspectos adicionales preferidos de las realizaciones de la invención.

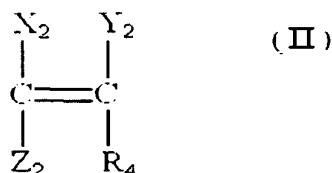
[0016] Consecuentemente, la presente invención se dirige a un polímero para aditivo de hormigón de ultra-alta resistencia y un método para preparar el mismo que obvia sustancialmente uno o más problemas debidos a las limitaciones y desventajas de la técnica relacionada.

[0017] Es un objeto de la presente invención proporcionar un polímero de un aditivo de hormigón de ultra-alta resistencia en el cual se aplica un nuevo compuesto orgánico que exhibe capacidad superior de reducción de agua, manejabilidad mejorada y capacidad de formación de espuma que es capaz de mejorar considerablemente la durabilidad de las estructuras de hormigón.

[0018] Para lograr el objeto y otras ventajas y de acuerdo con el propósito de la invención, como se realiza y describe ampliamente aquí, se proporciona un polímero para aditivo de hormigón de ultra-alta resistencia, preparado a partir del 30 al 95% en peso de una compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) representado por la fórmula I siguiente:



5 en la que X_1 , Y_1 y Z_1 , son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH); R_1 , representa un grupo hidrocarburo C₁-C₆ o un grupo cetona; R_2 representa un grupo aromático C₆, un grupo hidrocarburo cíclico C₃-C₁₂ o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; R_3 representa hidrógeno (-H) o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; P₁O representa, al menos, un grupo oxialquileo C₂-C₂₀, siendo m un número entero de 2 a 100, que es un número promedio de moles de aducto del grupo oxialquileo, y siendo n un número entero de 3 a 150, que es un número promedio de moles de aducto de unidades de repetición, y del 5 al 70% en peso de un monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula II siguiente:

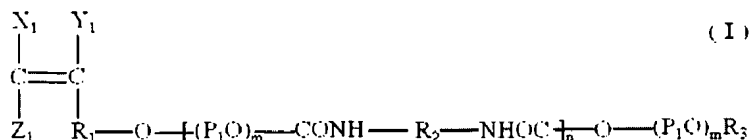


10 en la que X_2 , Y_2 y Z_2 son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH), en el que uno de X_2 , Y_2 y Z_2 es hidrógeno, y R_4 representa un grupo carboxílico (-COOH) o un grupo nitrilo (-CN).

15 **[0019]** Dicho compuesto (a) puede ser obtenido mediante el derivado de uretano y un diol que se adicionan para obtener un compuesto de uretano y haciéndose reaccionar el compuesto de uretano resultante con ácido orgánico insaturado o alcohol insaturado.

20 **[0020]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un aditivo para hormigón, que comprende el polímero de acuerdo con la presente invención.

25 **[0021]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de un polímero para aditivo de hormigón que comprende: i) cargar un disolvente en un reactor; ii) adición gota a gota de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileo uretano insaturado (a) representado por la siguiente fórmula I, al menos, un monómero orgánico insaturado aniónico (b) representado por la siguiente fórmula II:

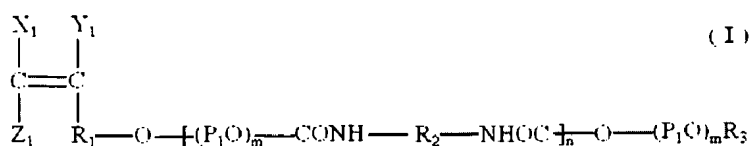


35 **[0022]** en la que X_1 , Y_1 , Z_1 y, son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH); R_1 , representa un grupo hidrocarburo C₁-C₆ o un grupo cetona; R_2 representa un grupo aromático, un grupo hidrocarburo cíclico o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; R_3 representa hidrógeno (-H) o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; P₁O representa, al menos, un grupo oxialquileo C₂-C₂₀, siendo m un número entero de 2 a 100, que es un número promedio de moles de aducto del grupo oxialquileo, y siendo n un número entero de 3 a 150, que es un número promedio de moles de aducto de unidades de repetición, y

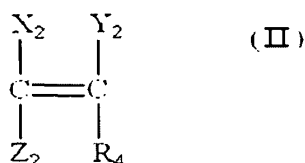


5 **[0023]** en la que X_2 , Y_2 y Z_2 son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH), en la que uno de X_2 , Y_2 e Z_2 es hidrógeno, y R_4 representa un grupo carboxílico (-COOH) o un grupo nitrilo (-CN), y iii) polimerizar la mezcla reactiva resultante.

10 **[0024]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero para aditivo de hormigón que comprende: i) cargar en un reactor junto con un disolvente, al menos, un compuesto o monómero de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado(a) representado por la siguiente fórmula I, y, al menos, un monómero orgánico insaturado aniónico (b) representado por la siguiente fórmula II;



15 **[0025]** en la que X_1 , Y_1 , Z_1 y, son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH); R_1 representa un grupo hidrocarburo C₁-C₆ o un grupo cetona; R_2 representa un grupo aromático, un grupo hidrocarburo cíclico o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; R_3 representa hidrógeno (-H) o un grupo hidrocarburo C₁-C₆; P_1O representa, al menos, un grupo oxialquileno C₂-C₂₀; siendo m un número entero de 2 a 100, que es un número promedio de moles de aducto del grupo oxialquileno, y siendo n un número entero de 3 a 150, que es un número promedio de moles de aducto de unidades de repetición, y



30 **[0026]** en la que X_2 , Y_2 y Z_2 son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH), en el que uno de X_2 , Y_2 y Z_2 es hidrógeno, y R_4 representa un grupo carboxílico (-COOH) o un grupo nitrilo (-CN), ii) adición gota a gota al reactor del compuesto restante o monómero y un iniciador de polimerización (C), y iii) polimerización de la mezcla reactiva resultante.

35 **[0027]** Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada de la presente invención son ejemplares y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la invención tal como se reivindica.

40

Breve descripción de las figuras

- 5 **[0028]** Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y se incorporan y constituyen parte de esta solicitud, ilustran una/s realización (es) de la invención y junto con la descripción sirven para explicar el principio de la invención. En los dibujos:
- 10 **[0029]** La figura 1 es un gráfico que muestra el carbono orgánico total de los polímeros preparados en los ejemplos 2 a 4 y los ejemplos comparativos 2 a 4, y en el gráfico, (a) muestra un polímero (S-2) preparado en el ejemplo 2, (b) muestra polímero (S-4) preparado en el ejemplo 4, (c) muestra polímero (C-2) preparado en el ejemplo comparativo 2, (d) muestra de polímero (C-4) preparado en el ejemplo comparativo 4;
- 15 **[0030]** La figura 2A es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del polímero preparado en el ejemplo 4; y
- [0031]** La figura 2B es una imagen de TEM del polímero preparado en el ejemplo comparativo 4.
- [0032]** La figura 2C es una imagen de TEM del polímero preparado en el ejemplo comparativo 6.
- 20 Descripción detallada de la invención
- [0033]** En lo sucesivo, la presente invención se describirá con referencia a los dibujos adjuntos.
- 25 **[0034]** La unidad "% en peso" se utiliza aquí para referirse a una relación en peso del polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta calculada respecto del peso total de los monómeros unidad, a menos que se mencione lo contrario.
- 30 **[0035]** La presente invención se refiere a un polímero para un aditivo de hormigón de resistencia ultra-alta, obtenido por polimerización de dos o más monómeros o mezclas, es decir, (a) al menos, un compuesto de (met) polioxialquileno uretano insaturado y (b), al menos, un monómero orgánico aniónico insaturado o un compuesto que contiene el mismo, junto con (c) un iniciador de polimerización, y a un procedimiento método para la preparación del mismo.
- 35 **[0036]** Además, la presente invención proporciona un aditivo para hormigón que comprende el polímero de adición de hormigón de resistencia ultra alta.
- 40 **[0037]** El polímero para aditivo de hormigón de ultra alta resistencia, puede ser un copolímero de dos componentes. Alternativamente, el polímero se puede copolimerizar con otros monómeros siempre que los antes mencionados dos compuestos o monómeros sean susceptibles de copolimerización. Es decir, los polímeros no se limitan particularmente a los copolímeros de dos componentes y, además los antes mencionados dos compuestos y monómeros, se pueden copolimerizar con otros monómeros susceptibles de copolimerización.
- [0038]** Los dos compuestos (a) o monómeros (b) se pueden utilizar solos o en combinación mutua.
- 45 **[0039]** En el caso en el que el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta se obtenga por copolimerización con otros monómeros, los dos compuestos (a) y monómeros (b) son preferentemente los ingredientes principales. El polímero para aditivo de hormigón de ultra alta resistencia que comprenden los compuestos (a) o monómeros (b), es un polímero que tiene una estructura en la que el (meta) polioxialquileno uretano está enlazado como cadena lateral a una cadena principal, es decir, un polímero que contiene (meta) polioxialquileno de uretano en una cadena lateral del mismo.
- 50 **[0040]** El polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta preparado a partir de los ingredientes de monómero, imparte capacidad de dispersión a una composición de hormigón debido a la hidrofilia e impedimento estérico del (met) polioxialquileno, un grupo hidrófilo no iónico, derivado de un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) representado por la fórmula I y hace uniforme el tamaño de la espuma de la composición de cemento inducido a partir de los grupos lipófilos contenidos en los grupos de uretano. Además, el aditivo de hormigón que comprende el polímero es fácilmente absorbido por las partículas de cemento de la composición de hormigón debido a un grupo aniónico hidrófilo derivado del monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula II.
- 55 **[0041]** El polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta se preparó a partir (a) del 30 al 95% en peso de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado y (b) del 5 al 70% en peso de, al menos, un monómero orgánico aniónico insaturado.
- 60

[0042] Dicho compuesto (a) puede ser obtenido mediante el derivado de uretano y un diol que se añade para obtener un compuesto de uretano y haciéndose reaccionar el compuesto de uretano resultante con ácido orgánico insaturado o alcohol insaturado.

5 [0043] El polímero para aditivo de hormigón tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5.000 a 150.000. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior a 5.000 o es superior a 150.000, el polímero puede exhibir mantenimiento dispersión insuficiente con el paso del tiempo y la composición de cemento de hormigón o insuficiente manejabilidad. Más preferiblemente, el peso molecular promedio en peso es de 10.000 a 100.000. El polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 100.000 puede asegurar el mantenimiento de dispersión con el paso del tiempo y la manejabilidad del cemento y de la composición de hormigón.

10 [0044] El peso molecular promedio en peso del polímero aditivo para hormigón se mide a través de cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo, denominada "GPC") y se expresa en equivalentes de polietilenglicol. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso, se mide bajo las siguientes condiciones de medición de GPC.

15 [0045] Condiciones de medición de peso molecular GPC

[0046] Columna: Aguas Ultrahidrogel Lineal + Ultrahidrogel 120PKGD

20 [0047] Eluyente: solución de 5 g de nitrato de sodio en 1.000 g de agua

[0048] Caudal de eluyente: 0,8 ml / min

25 [0049] Temperatura columna: 40° C

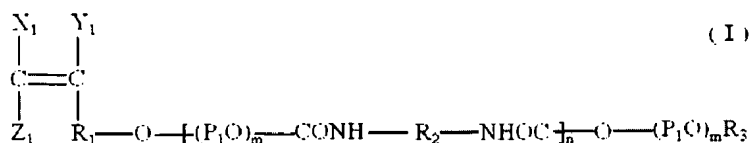
[0050] Muestra estándar: polietilenglicol, peso molecular pico máximo (Mp): 272.500, 219.300, 85.000, 46.000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470

30 [0051] Detector: detector de índice de refracción diferencial de aguas

[0052] En lo sucesivo, se describirán en detalle los monómeros del polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta y los compuestos que constituyen los ingredientes de monómero.

35 [0053] **(1) Compuesto insaturado de (meta) polioxialquileno uretano (a)**

40 [0054] Uno de los ingredientes de monómero constitutivo del polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta, un compuesto insaturado de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a), contiene un grupo insaturado que puede polimerizarse, un derivado de uretano y una cadena de oxialquileno, que está ligado por enlaces de uretano, y se representa por la fórmula (I) siguiente:



45 [0055] en la que X₁, Y₁ y Z₁ son cada uno independientemente el mismo o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en hidrógeno (- H), un grupo metilo (- CH₃) y un grupo carboxílico (- COOH);

50 [0056] R₁ representa un grupo hidrocarburo C₁-C₆ o un grupo cetona;

[0057] R₂ representa un grupo aromático C₆, un grupo hidrocarbonado cíclico C₃-C₁₂ o un grupo hidrocarburo C₁-C₆;

[0058] R₃ representa hidrógeno (- H) o un grupo hidrocarburo C₁-C₆;

55 [0059] P₁O representa al menos un grupo oxialquileno C₂-C₂₀;

[0060] m es un número entero de 2 a 100, que es un número promedio de moles de aducto de un grupo oxialquileno; y

60 [0061] n es un número entero de 1 a 50, que es un número promedio de moles de aducto de unidades repetitivas.

5

[0062] El compuesto de (meta) polioxialquileno de uretano insaturado (a) contiene una cadena de polioxialquileno-derivado de uretano que tiene un número promedio de moles de aducto de 1 a 50. Preferiblemente, el compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) tiene un número promedio de moles de aducto de 3 a 30, de manera que puede ejercer las funciones deseadas.

10

[0063] En la fórmula I, el grupo oxialquileno representado por P₁O es, al menos, un aducto de óxido de alquileno de C₂-C₂₀. Tal aducto de óxido de alquileno se prepara a partir de, al menos, un óxido de alquileno tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de iso-butileno.

15

[0064] El, al menos un, oxialquileno puede estar presente en el mismo compuesto (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) por un procedimiento de adición tal como adición aleatoria, adición por bloque y adición alternada. Cuando P₁O se compone de dos o más grupos oxialquileno, estos grupos oxialquileno se pueden añadir en forma de bloques o añadirse aleatoriamente.

20

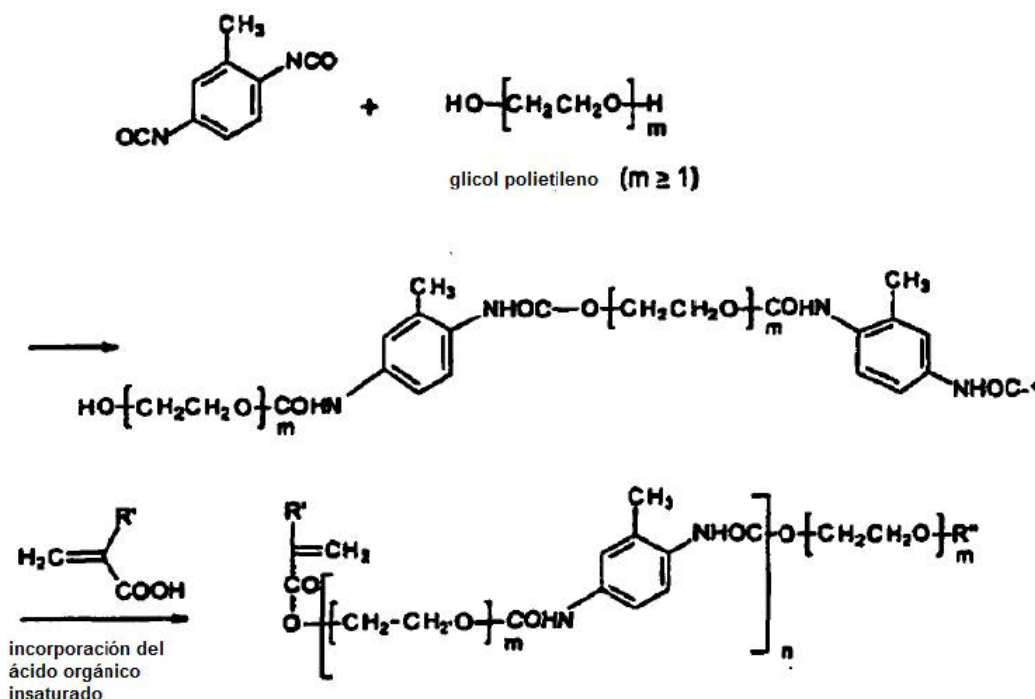
[0065] El número promedio de moles de aducto m del oxialquileno representado por P₁O es preferiblemente un número entero de 2 a 100. Cuando m es menor que 2, la flexibilidad de cadena se deteriora y el impedimento estérico suficiente para dispersar las partículas de cemento no se pueden obtener por tanto, o bien la hidrofiliidad del grupo oxialquileno pueden ser insuficiente. El rango de m en el oxialquileno, (P₁O) m, que es, el número promedio de moles de aducto del grupo oxialquileno, será más preferiblemente de 6 a 50.

25

[0066] Por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (I) puede ser un aducto de ácido orgánico insaturado-polioxialquileno uretano. El aducto de ácido orgánico insaturado-polioxialquileno uretano, puede tener una estructura en la que un polioxialquileno uretano se añade a un ácido orgánico de cadena que contiene un grupo insaturado.

30

[0067] Para un método para la preparación de la composición representada por la fórmula (I), la adición de ácido orgánico insaturado polioxialquileno uretano puede ser explicado, brevemente, por el siguiente esquema de reacción.



35

[0068] En el esquema reactivo, R'' es hidróxido (-OH) o oxihidrocarburo C₁-C₆

[0069] Como puede verse a partir del anterior esquema reactivo, con el fin de preparar el aducto de ácido orgánico insaturado-polioxialquileno uretano, el derivado de uretano y un diol se adicionan para obtener un compuesto de

uretano y el compuesto de uretano resultante se hace reaccionar con ácido orgánico insaturado o alcohol insaturado.

5 [0070] El derivado de uretano utilizado para la preparación del aducto de ácido orgánico insaturado-polioxialquileno uretano aducto, puede ser un derivado de diisocianato que tiene hidrocarburo aromático, hidrocarburo cíclico o un hidrocarburo lineal. Más específicamente, ejemplos de derivados de diisocianato que tienen un grupo hidrocarburo aromático, cíclico o lineal incluyen diisocianato 2,4-tolueno, diisocianato metilendifenilo-4,4', diisocianato tetrametil-1,3-xileno, diisocianato para-fenileno, diisocianato 1,6 - hexametileno, diisocianato 1,5-naftaleno, diisocianato de isoporon o diisocianato de ciclohexilmetano, pero sin limitarse a ellos.

10 [0071] Además, los ejemplos de dioles, incluyen polietilenglicol, propilenglicol y butilenglicol isobutilenglicol.

15 [0072] Ejemplos de ácidos orgánicos insaturados utilizados para la reacción incluyen, ácido monocarboxílico tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, y ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido fumárico, y sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio o sales de aminas orgánicas de los mismos y el ácido dicarboxílico tal como anhídridos de los mismos. Ejemplos de alcoholes insaturados adecuados incluyen alcohol vinílico, alcohol de (met) alilo alcohol, alcohol de isopropeno, 3-metil- 2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-1-ol, 2-metil-3- buten-2-ol, y 2-metil-2-buten-1-ol.

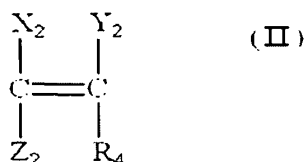
20 [0073] En el polímero para aditivo de hormigón de resistencia de ultra alta, están presentes unidades derivadas del compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) en una cantidad del 30 al 95% en peso, preferiblemente del 40 al 95% en peso. Cuando la unidad derivada del compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) es menor que 30% en peso, la capacidad de reducción de agua y la manejabilidad de la composición de hormigón no pueden ser suficientemente mejoradas.

25 [0074] El aducto ácido orgánico insaturado-polioxialquileno uretano es un compuesto hidrófilo no iónico que contiene una porción densa tal como un grupo derivado de uretano y una porción ligera, tal como polietilenglicol. Las porciones derivadas del aducto de uretano están presentes en el polímero para aditivo de hormigón como cadenas laterales.

30 [0075] **(2) Monómero orgánico aniónico insaturado (b)**

35 [0076] Cualquier monómero puede ser utilizado como el monómero orgánico aniónico insaturado (b) en tanto que pueda formar grupos insaturados susceptibles de polimerización y grupos aniónicos. Por ejemplo, es preferido un monómero de ácido carboxílico insaturado.

[0077] El monómero orgánico aniónico insaturado (b) puede estar representado por la siguiente fórmula II:



40 [0078] en la que X_2 , Y_2 y Z_2 son cada uno independientemente el mismo o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH), en la que uno de X_2 , Y_2 y Z_2 es hidrógeno, y R_4 representa un grupo carboxílico (-COOH) o un grupo nitrilo (-CN).

45 [0079] Por ejemplo, el monómero orgánico aniónico insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en monómeros de ácido mono carboxílico insaturado, monómeros de ácido dicarboxílico insaturado y monómeros de nitrilo insaturado.

50 [0080] El monómero de ácido monocarboxílico insaturado puede ser seleccionado a partir de monómeros que tienen un grupo insaturado y un grupo funcional capaz de formar en la molécula aniones de ácido carboxílico. Ejemplos del monómero de ácido monocarboxílico insaturado incluyen, ácido acrílico y ácido metacrílico, pero no se limita a los mismos.

55 [0081] El monómero de ácido monocarboxílico insaturado puede ser seleccionado a partir de monómeros que tienen un grupo insaturado y dos grupos funcionales capaces de formar en la molécula aniones carboxílicos. Ejemplos de los monómeros de ácidos dicarboxílicos insaturados, incluyen: ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico,

ácido fumárico, y sales de metales monovalentes, sales de metales bivalentes, sales de amonio o sales de aminas orgánicas de los mismos; anhídridos de los mismos, pero sin limitarse a ellos.

5 [0082] El monómero de nitrilo insaturado puede ser seleccionado a partir de monómeros que tienen un grupo insaturado y un grupo nitrilo. Ejemplos de monómeros de nitrilo insaturados incluyen acrilonitrilo, pero no se limita al mismo.

10 [0083] En el polímero para aditivo de hormigón de resistencia de ultra alta, el monómero orgánico aniónico insaturado (b) está presente en una cantidad del 5 al 70% en peso, preferentemente, del 5 al 60% en peso. Cuando el monómero orgánico aniónico insaturado (c) está presente en una cantidad menor del 5% en peso, el polímero no puede ser absorbido suficientemente por las partículas de cemento. Cuando el monómero (c) excede del 60% en peso, el hormigón no puede provocar que sobresalga el mantenimiento de dispersión con el transcurso del tiempo.

15 [0084] Los monómeros unitarios que constituyen el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta pueden incluir, además, un tercer ingrediente monómero, así como los antes mencionados dos compuestos o monómeros (a y b). Cuando se utiliza el tercer ingrediente puede estar presente en una cantidad del 0 al 30% en peso.

20 [0085] **(3) Iniciador de polimerización (c)**

[0086] El polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta se prepara mediante polimerización de los antes mencionados dos compuestos y monómeros (a, b) junto con un iniciador de polimerización (c).

25 [0087] De manera preferida, el iniciador de polimerización es persulfato, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzilo, un compuesto azo, peróxido de diacilo, o hidroperóxido de alquilo. El iniciador de polimerización puede ser utilizado aislado o en combinación de los mismos.

30 [0088] En la preparación del polímero, la cantidad de iniciador de polimerización puede determinarse de acuerdo con un procedimiento conocido en la técnica.

[0089] **(4) Otros ingredientes (d)**

35 [0090] Además, como agente acelerador se puede utilizar adicionalmente un agente reductor. Como agente reductor se puede utilizar, hidrosulfito de sodio, sulfito de sodio, formaldehído sulfoxilato de sodio, persulfato de potasio o ácido ascórbico en combinación con aminas tales como etileno diamina, tetra acetato de sodio etileno diamina y glicina. La cantidad del agente reductor puede ser adecuadamente controlada de acuerdo con un procedimiento conocido en la técnica.

40 [0091] Si resulta necesario, un agente de transferencia de cadena se puede utilizar individualmente o en combinación de los mismos. La cantidad de agente de transferencia de cadena puede ser controlada adecuadamente por los expertos en la técnica.

45 [0092] En lo siguiente, se ilustrará en detalle un procedimiento para preparar el polímero para aditivo de hormigón mediante la copolimerización de los dos compuestos o monómeros (a y b) con el iniciador de polimerización (c).

[0093] **Procedimiento para la preparación de polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta**

50 [0094] La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación del polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta por copolimerización de los dos monómeros (a y b) junto con el Iniciador de polimerización (c).

[0095] El procedimiento para preparación del polímero puede ser polimerización en solución o en masa.

55 [0096] La polimerización puede llevarse a cabo de una manera continua o semi-continua por lotes.

[0097] Ejemplos no limitativos del disolvente utilizado para la polimerización incluyen agua, alcoholes, compuestos orgánicos aromáticos, ésteres y cetonas y similares. Ejemplos específicos incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, benceno, tolueno, ciclohexano, xileno, n-heptano, acetato de etilo, acetona y metil etil cetona. El disolvente se puede utilizar solo o en combinación de los mismos.

60 [0098] Para el proceso de polimerización anteriormente mencionado, cargando en un reactor ingredientes de monómero y un iniciador de polimerización puede ser seleccionado a partir de: un procedimiento que comprende la carga de todos los monómeros en el reactor y la adición gota a gota al mismo de un iniciador de polimerización; un proceso que comprende la carga en el reactor de una porción de ingredientes de monómero y la adición al mismo de

un iniciador de polimerización y los restantes monómeros; y un procedimiento que comprende la carga en el reactor de un disolvente de polimerización y la adición gota a gota al mismo de la cantidad total de monómeros y el iniciador de polimerización.

5 **[0099]** Preferiblemente, la polimerización se puede llevar a cabo mediante: adición continua gota a gota de un iniciador de polimerización y los ingredientes de monómero a un reactor; polimerización continua, seguida por polimerización secundaria de tipo discontinuo, o polimerización de tipo discontinuo, seguida de polimerización secundaria continua. La razón para usar el procedimiento de polimerización es que dicho procedimiento hace
10 uniforme el peso molecular del polímero final, y aumenta la capacidad de reducción de agua y fluidez de una composición de cemento y hormigón que comprende el polímero como un aditivo, mejorando así la capacidad de mantenimiento-dispersión del mismo.

[0100] En particular el procedimiento para la preparación del polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta comprende:

15 **[0101]** i) carga de un disolvente en un reactor;

[0102] ii) adición gota a gota en el reactor de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano (a) representado por la fórmula (I), al menos un monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula (II) y el iniciador de polimerización (c);

[0103] iii) polimerización de la mezcla.

[0104] De manera alternativa el procedimiento comprende:

25 **[0105]** i) carga en el reactor de, al menos, un compuesto o monómero de, al menos un, compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a) representado por la fórmula (I), y, al menos, un monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula (II) junto con un disolvente.

30 **[0106]** ii) adición gota a gota al reactor del monómero o compuesto restante y un iniciador de polimerización (c); y

[0107] iii) polimerización de la mezcla reactiva resultante.

35 **[0108]** El procedimiento para preparar el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra puede comprender, además, neutralizar el polímero resultante con un álcali. El álcali se puede seleccionar entre hidróxidos de metales monovalentes y divalentes, cloruros, amoniaco y aminas orgánicas.

40 **[0109]** La polimerización puede llevarse a cabo utilizando, además del iniciador de polimerización (c), al menos un agente acelerador (d). El agente acelerador (d) puede ser un agente reductor. El agente reductor se ha mencionado anteriormente y por lo tanto se omite.

[0110] Si resulta necesario, puede ser utilizado un agente de transferencia de cadena que puede utilizarse solo o en combinación de los mismos. El agente de transferencia de cadena puede seleccionarse adecuadamente de entre los conocidos en la técnica.

45 **[0111]** Las condiciones de polimerización incluyendo la temperatura se pueden determinar adecuadamente dependiendo de los procedimiento de polimerización, disolventes, iniciadores de polimerización y agentes de transferencia de cadena. Generalmente, la temperatura de polimerización es de 40° C a 180° C. Específicamente, la temperatura de polimerización es de 60° C a 100° C. El tiempo de polimerización es desde aproximadamente una hora hasta aproximadamente 24 horas. Específicamente, el tiempo de polimerización es de 2 a 12 horas.

50 **[0112]** El aditivo para hormigón comprendiendo el polímero para aditivo de hormigón de resistencia de ultra alta se utiliza después de la adición a una composición de hormigón de un aditivo para hormigón, o añadiendo a una composición de hormigón dos o más aditivos para hormigón. Preferiblemente, el aditivo para hormigón se puede utilizar en combinación con otro aditivo para hormigón con alta capacidad de reducción de agua.

55 **[0113]** Por ejemplo, el aditivo para hormigón con capacidad de reducción de agua alta puede ser un aditivo para hormigón conteniendo inherentemente un polímero para aditivo de hormigón de ultra-alta resistencia con largas cadenas de derivado de uretano - polietilenglicol (tres o más moles). El monómero para formar el polímero para aditivo para hormigón de resistencia ultra alta comprende, como ingredientes esenciales, un compuesto de (metoxi) de polioxialquileno uretano insaturado y un monómero de ácido orgánico que contiene grupos de ácido carboxílico insaturado. Las cadenas de uretano derivado de uretano polietilenglicol, tienen una longitud de 3 o más moles, más preferiblemente, de 6 a 150 moles, aún más preferiblemente, de 10 a 100 moles.

60

5 [0114] El polímero para aditivo de hormigón de la presente invención permite alta velocidad de absorción en la superficie de las partículas de cemento, incluso bajo fuertes condiciones alcalinas de una lechada de hormigón debido a una alta cantidad grupos de absorción aniónicos en las cadenas principales del polímero, asegurando superior capacidad de reducción de agua y manejabilidad, ya que los derivados de uretano (met) polioxialquileno de las cadenas laterales de los polímeros mantienen impedimento estérico, y se permite el control de la cantidad de aire de la composición de hormigón sin utilizar ningún agente antiespumante), debido a la capacidad de antiespumante en proporción al número de moles de derivados de uretano en la composición de hormigón. En consecuencia, es posible controlar fácilmente la fluidez del hormigón de resistencia ultra alta con elevada resistencia y superior durabilidad. Específicamente, el polímero presenta una alta capacidad de reducción de agua, y al mismo tiempo, mejora la manejabilidad en el vertido del hormigón debido a la capacidad de reducción de agua aumentada, incluso para una baja relación agua / cemento, y permite un fácil control de la cantidad de aire en la composición de hormigón sin utilizar ningún agente antiespumante, impidiendo de manera eficaz por tanto daños en el hormigón por helada. En consecuencia, se puede impedir el deterioro de la resistencia del hormigón resultante y la separación de materiales, mediante el aumento de la relación agua / cemento o añadiendo un exceso de plastificante. Además, se puede mejorar la capacidad constructiva en fase de lechada, pudiendo mejorarse la resistencia y durabilidad del hormigón de resistencia ultra alta.

[0115] Ejemplos

20 [0116] Ahora, la presente invención se describirá en mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan sólo para ilustrar la presente invención, y no se pretende limitar el objeto asunto de la invención a los mismos.

[0117] Preparación del compuesto de poli (meta) oxietileno uretano insaturado

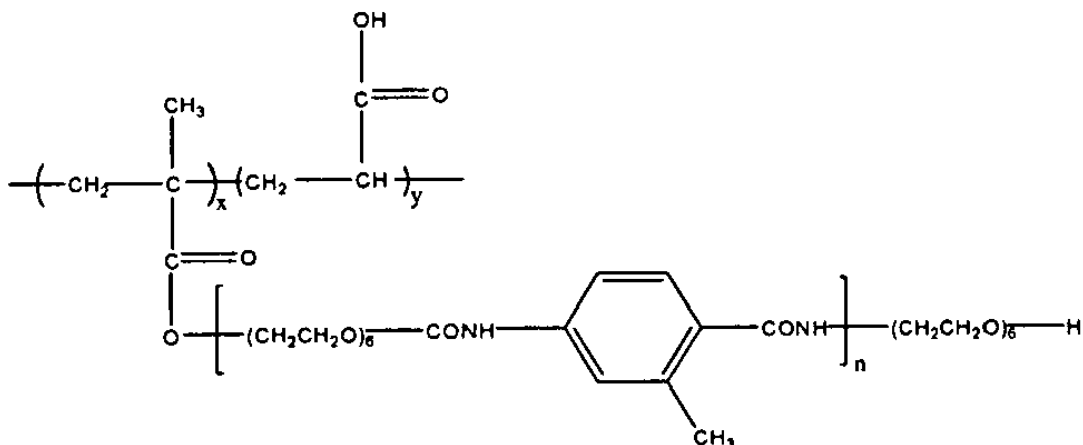
25 [0118] 26 g de diisocianato de 2,4-tolueno, 0,02 g de dilaurato de dibutilestaño, 120 g de polietilenglicol (número promedio de moles de aducto de óxido de etileno: 6), se cargaron en un reactor de vidrio de 1 litro provisto de un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de admisión de nitrógeno y un condensador de reflujo, purgándose el reactor con nitrógeno mientras se agitaba y se calentó a 60° C bajo atmósfera de nitrógeno. Después de agitar durante tres horas, 18 g de ácido metacrílico, una pequeña cantidad de fenotiazina y una cantidad predeterminada de ciclohexano como disolvente reciclado se cargaron en el reactor a través de un embudo de goteo. A continuación, la reacción se lleva a cabo a 100° C durante 12 horas. Cuando se terminó la reacción, el disolvente reciclado se eliminó a 80° C por evaporación a presión reducida para preparar un compuesto de poli (meta) oxietileno uretano con grupos insaturados (número de moles del oxietileno-derivado de uretano añadido: 6).

35 [0119] Un compuesto de poli (meta) oxietileno uretano insaturado en el que el número de moles del oxietileno-derivado de uretano es 10, 18, 25 o 45 se preparó de la misma manera que se mencionó anteriormente.

[0120] Ejemplo 1

40 [0121] 285 g de agua destilada se cargaron en un reactor de vidrio de 1 litro provisto de un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de admisión de nitrógeno y un condensador de reflujo. El reactor se purgó con nitrógeno, durante la agitación y se calentó a 80° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, una solución constando de 270 g del compuesto de (meta) poli oxietileno uretano insaturado (a) (número de moles de oxietileno-derivado de uretano añadido: 6), preparado mediante reacción de 55 g de ácido acrílico y 50 g de agua destilada se añadió gota a gota al reactor durante 5 horas. Al mismo tiempo, una solución acuosa de 0,85 g de persulfato de amonio en 50 g de agua se añadió gota a gota al reactor durante 6 horas.

50 [0122] Después de la adición gota a gota, la mezcla reactiva se dejó en reposo a 80° C durante una hora. Además, la mezcla reactiva se ajustó a pH 6 con hidróxido de sodio para obtener un polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta (S-1) que tiene un peso molecular promedio en peso de 31.000, respecto de equivalentes de polietilenglicol (medido por cromatografía de permeación de gel) y que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (confirmado por análisis ¹H RMN):



[0123] en la que x e y son un número entero igual a 1 o mayor, siendo n un número entero igual a 3 o mayor, y siendo 6 un número medio de moles oxietileno presente en una unidad repetitiva de compuesto.

5

[0124] Ejemplos 2 a 5

[0125] Polímeros para un aditivo de hormigón de resistencia ultra alta (S-2) a (S-5) se prepararon de la misma manera que el ejemplo 1 usando composiciones de monómeros tal como se expone en la tabla 1 siguiente.

10

[0126] Ejemplo comparativo 1

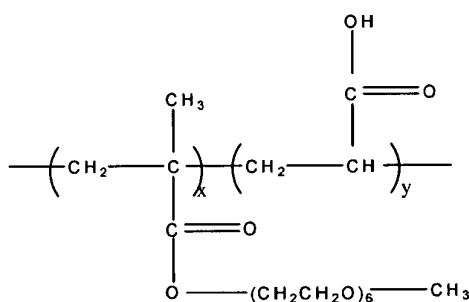
[0127] 285 g de agua destilada se cargaron en un reactor de vidrio de 1 L equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de admisión de nitrógeno y un condensador de reflujo. El reactor se purgó con nitrógeno, mientras se agitaba, y se calentó a 80° C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, una solución que consiste en 270 g de poli metoxi polietilenglicol monometacrilato insaturado (número de moles de oxietileno añadido: 6), 55 g de ácido acrílico y 50 g de agua destilada se añadió al reactor gota a gota durante 5 horas. Al mismo tiempo, una solución acuosa de 0,85 g de persulfato de amonio en 50 g de agua se añadió al reactor gota a gota durante 6 horas.

15

20

[0128] Después de la adición gota a gota, la mezcla reactiva se dejó en reposo a 80° C durante una hora. Además, la mezcla reactiva se ajustó a pH 6 con hidróxido de sodio para obtener un polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta (C - 1) que tiene un peso molecular promedio en peso de 27.000, respecto de los equivalentes de polietilenglicol (medido por cromatografía de permeación de gel) y que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (confirmada por análisis ¹H RMN)

25



[0129] en la que x e y son un número entero de 1 o mayor, y siendo 6 un número promedio de moles de aducto de oxietileno.

30

[0130] Ejemplos comparativos 2 a 5

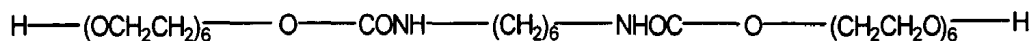
[0131] Los polímeros para aditivo para hormigón de resistencia ultra alta (C-2) a (C-5) se prepararon de la misma manera que en ejemplo comparativo 1 usando una composición de monómero como se establece en la siguiente tabla 1.

35

[0132] Ejemplo comparativo 6

5 **[0133]** 100 g de polietilenglicol (número de moles de oxietileno añadido: 6) y 2,05 g de diisocianato de hexametileno se hicieron reaccionar a 170° C durante 5 horas. El peso molecular promedio en peso de la mezcla resultante se midió por cromatografía de permeación en gel. Como resultado, se obtuvo un polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta (C-6) que tiene un peso molecular promedio en peso de 85.000 con una estructura representada por la siguiente fórmula (confirmada por análisis ¹H RMN).

10



15

Tabla 1

	COPOLIMERO N°	RELACIÓN COMPOSICIÓN COPOLIMERO (% EN PESO)	INICIADOR	DISOLVENTE	PESO MOLECULAR PROMEDIO PESO
Ej. 1	S-1	POEU-6/ AA = 83/17	APS	AGUA	31.000
Ej.2	S-2	POEU-10/ AA = 77/23	APS	AGUA	36.600
Ej. 3	S-3	POEU-18/ AA = 75/25	APS	AGUA	37.500
Ej. 4	S-4	POEU-25/ AA = 70/30	APS	AGUA	38.000
Ej.5	S-5	POEU-45/ AA = 68/32	APS	AGUA	41.000
Ej. Comp. 1	C-1	MPEG-6/ AA = 83/17	APS	AGUA	27.000
Ej. Comp. 2	C-2	MPEG-10/AA = 77/23	APS	AGUA	29.000
Ej. Comp. 3	C-3	MPEG-18/ AA = 75/25	APS	AGUA	30.600
Ej. Comp. 4	C-4	MPEG-25/ AA = 70/30	APS	AGUA	36.500

(CONTINUACIÓN)

	COPOLIMERO N°	RELACIÓN COMPOSICIÓN COPOLIMERO (% EN PESO)	INICIADOR	DISOLVENTE	PESO MOLECULAR PESO PROMEDIO
	C-5	MPEG-45/ AA = 68/32	APS	AGUA	41.300
	C-6	PEG-6/ HMDI = 97/3			

5

[0134] POEU-6, POEU-10, POEU-18, POEU-25, POEU-45: compuesto (meta) poli oxietileno uretano insaturado (a) (siendo el número promedio de moles de aducto de oxietileno-derivado de uretano 6, 10, 18, 25 y 45)

10 **[0135] MPEG-6, MPEG-10, MPEG-18, 25-MPEG, MPEG-45:** poli metoxipolietilenglicol mono metacrilato insaturado (b) (siendo el número molar promedio de aducto de óxido de etileno 6, 10, 18, 25 y 45)

[0136] PEG-6: polietilenglicol (siendo 6 el número de moles promedio de aducto de óxido de etileno)

15 **[0137] AA:** ácido acrílico

[0138] APS: Persulfato de amonio

20 **[0139] HMDI:** diisocianato de hexametileno

[0140] Los polímeros del ejemplo 4 (representado por (A)), ejemplo comparativo 4 (representado por (B)), y el ejemplo comparativo 6 (representado por (C)) se muestran en la tabla 1.

25 **[0141] Ejemplo 1 experimental: Medición del potencial zeta de polímero**

[0142] El potencial zeta de los polímeros preparados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se midió con un analizador de potencial zeta.

30 **[0143]** El potencial zeta de los polímeros preparados de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se muestran en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Ej. N°. (Copolimero N°.)	Potencial zeta (mV)
Ej. 1 (S-1)	-2,9
Ej. 2 (S-2)	-2,9
Ej. 3(S-3)	-3,2
Ej. 4(S-4)	-3,8
Ej. 5(S-5)	-4,2
Ej. Comp. 1(C-1)	-2,3
Ej. Comp. 2(C-2)	-2,4
Ej. Comp. 3(C-3)	-2,5
Ej. Comp. 4(C-4)	-2,6
Ej. Comp. 5(C-5)	-2,8
Ej. Comp. 6(C-6)	-0,4

35

- 5 **[0144]** Como se puede ver en la anterior tabla 2, el potencial zeta de los polímeros preparados en los ejemplos 1 a 5 es mayor que el de los polímeros preparados en los ejemplos comparativos 1 a 6. Esta es la razón por la que los polímeros de los ejemplos 1 a 5 con derivados de uretano que presentan capacidad donadora de electrones y por lo tanto mayor potencial zeta en cadenas de polioxialquileno-derivado de uretano de las cadenas laterales de los mismos. Por esta razón, los polímeros obtenidos utilizando compuesto de (met) polioxialquileno de uretano insaturado (a), preparado en los ejemplos 1 a 5, exhibieron superior capacidad absorción en la superficie de las partículas de cemento, en comparación con los polímeros obtenidos en los ejemplos comparativos 1 a 5.
- 10 **[0145]** Ejemplo experimental 2: Análisis de carbono orgánico total en un polímero
- 15 **[0146]** Para evaluar la capacidad de absorción en las partículas de cemento con el paso del tiempo de los polímeros preparados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6, se analizó el carbono orgánico total, utilizando un analizador de contenido de carbono orgánico total (TOC).
- 20 **[0147]** El análisis del carbono orgánico total se llevó a cabo mediante la medición de carbono orgánico no purgable (NPOC) utilizando un aparato Sievers InnovOx (GE, EE.UU.). Una prueba de pasta se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones.
- 25 **[0148]** Agua/cement: 150%
- [0149]** Cemento (Hanil /KOREA), OPC): 700 g
- [0150]** Cantidad utilizada de aditivo: 8,4 g (1,2% del contenido de cemento)
- [0151]** Tiempo de agitación: 120 seg
- [0152]** Intervalo de medición: 120 min total con un intervalo de 30 min
- 30 **[0153]** A partir de la composición de cemento resultante obtenida en las condiciones se recogió a través de un separador centrífugo un sobrenadante y materiales extraños presentes en el mismo fueron retirados mediante un filtro de 0,45 mm. El residuo fue sometido a medición de carbono orgánico.
- 35 **[0154]** Como puede verse en la figura 1, como un resultado de la medición de carbono orgánico total, los polímeros para aditivo para hormigón de resistencia ultra alta preparado en los ejemplos 2 (representado por (a)) y 4 (representado por (c)) mostraron una alta velocidad de absorción temprana y cuantía de absorción aumentada con el paso del tiempo.
- 40 **[0155]** Por otra parte, los polímeros para aditivo para hormigón de resistencia ultra alta preparados en los ejemplos comparativos 2 (representado por (c)) y 4 (representados por (d)), exhibieron baja velocidad absorción temprana y cuantía de absorción disminuida con el paso del tiempo, en comparación con los polímeros preparados en los ejemplos 2 y 4.
- 45 **[0156]** Los polímeros preparados en los ejemplos de acuerdo con la presente invención exhiben una intensa fuerza de atracción de electrones de los grupos de ácido carboxílico presentes en las principales cadenas de polímeros, ya que los derivados de uretano derivados del compuesto de (meta) polioxietileno uretano insaturado (a) presente en las cadenas laterales potencian la capacidad de donación de electrones, en comparación con los polímeros preparados en el ejemplo comparativo.
- 50 **[0157]** Ejemplo experimental 3: Microscopía electrónica de transmisión del polímero
- [0158]** Con el fin de caracterizar las propiedades estructurales de los polímeros preparados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6, se realizó una microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de alta resolución.
- 55 **[0159]** La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se llevó a cabo utilizando un JEM 2100F (JEOL, Japón) a una tensión de elevación de 200 kV. Para la medición de la muestra, se colocó una muestra en una rejilla de malla de Cu 400 y luego se midió por microscopía electrónica de transmisión a baja temperatura (procedimiento crio-TEM) usando un soporte de rejilla de baja temperatura con el fin de asegurar la fluidez de un material que tiene elevada fluidez y e impedir descomposición térmica causada por los electrones en polímeros que tienen densidad de electrones más débil.
- 60 **[0160]** Como puede verse en la figura 2A, como resultado del análisis crio-TEM, el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra-alta preparado en el ejemplo 4, es un polímero lineal que tiene un gran número de cadenas laterales con un tamaño de aproximadamente 5 nm. El polímero tiene una pequeña porción de las cadenas

5 laterales trenzadas y una longitud de alrededor de varios cientos de nanómetros (nm). Como se muestra en la figura 2B, el polímero preparado en el ejemplo 4 tiene cadenas laterales severamente retorcidas enlazadas a las cadenas principales, en comparación con el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta, preparados, para comparación, en el ejemplo comparativo 4, y por lo tanto se agregan. Además, como puede verse en la figura 2C, el polímero para aditivo de hormigón de resistencia ultra-alta preparado en el ejemplo comparativo 6 es un polímero lineal que no tiene cadena lateral.

10 **[0161]** Como resultado de ello, el polímero preparado de acuerdo con la presente invención es después absorbido en la superficie de las partículas de cemento, las cadenas laterales del polímero están densamente dispuestas en una distancia predeterminada, cadenas densas de grupos derivados de uretano y cadenas ligeras de grupos de polioxialquileño están presentes en las cadenas laterales, y el impedimento estérico de la composición de hormigón es así maximizado y se puede alcanzar la capacidad mantenimiento de dispersión de la composición de hormigón.

15 **[0162] Ejemplo experimental 4: Prueba de hormigón**

20 **[0163]** Los polímeros para aditivo para hormigón de resistencia ultra alta obtenidos en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 fueron evaluados como aditivos para hormigón. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 3. Probetas de muestra de hormigón fueron sometidas a pruebas de resistencia. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 4. Además, la mezcla de hormigón usada aquí, está compuesta de un dispersante de ácido policarbónico y un copolímero preparado por una empresa asociada del presente solicitante en una relación predeterminada de 6:4 y llevándose la prueba de hormigón bajo las siguientes condiciones.

25 Tabla 3

Copolímero N°	Condiciones de hormigón con capacidad de reducción de agua y capacidad de mantenimiento de dispersión				Contenido de aire (%)
	Inmediatamente	30 m	60 m	90 m	
S-1	57	54	52	50	3.0
S-2	55	57	56	55	2.7
S-3	56	55	54	54	2.7
S-4	54	56	56	55	2.4
S-5	54	58	55	54	2.2
C-1	54	48	40	-	2.9
C-2	57	50	42	-	2.7
C-3	56	46	39	-	2.7
C-4	54	44	39	-	2.7
C-5	55	45	40	-	2.7
C-6	53	41	-	-	2.6

30 **[0164] Condiciones de prueba de hormigón**

[0165] Agua de colada: 130 kg / m '

[0166]

35 **[0167]** Agua / cemento: 22%

[0168] Polvo fino: Cenizas volantes 89 kg / m ' , humo de sílice 53 kg / m '

[0169] Agente de agregación de partículas finas: de arena fina de 277 kg / m ' , arena de base de 508 kg / m '

40 **[0170]** Agente de agregación de partículas gruesas: grava de 25 mm 974 kg / m '

[0171] Contenido de aditivo: 1,0% (contenido de aditivo se aumentó hasta el 1,2% con el fin de dar uniformidad a la capacidad de dispersión temprana en los ejemplos comparativos 1 a 5 y añadiendo un agente antiespumante en una pequeña cantidad de 0,12% del contenido de aditivo)

45 **[0172]** Contenido de arrastramiento de aire: 0,1% del contenido de aditivo

[0173] Los ingredientes se mezclaron en un mezclador de bandeja forzado durante 120 seg.

[0174] El flujo de asentamiento inicial se midió a 50 ± 65 cm inmediatamente después del mezclado.

5

Tabla 4

Copolímero N°.	Resistencia a compresión (MPa)		
	3 Dias	7 Dias	28 Dias
S-1	61,2	73,3	94,1
S-2	60,8	73,3	95,2
S-3	61,5	74,2	95,8
S-4	62,3	74,8	97,2
S-5	63,4	77,2	98,7
C-1	55,3	70,6	83,1
C-2	56,7	68,9	86,4
C-3	57,3	69,0	88,5
C-4	56,4	69,8	89,4
C-5	56,2	70,2	90,1
C-6	54,2	68,4	84,7

10 [0175] Como puede verse en la tabla 3, los aditivos para hormigón utilizando los polímeros (S-1 a S-5) preparados en los ejemplos 1 a 5 exhiben capacidad de dispersión inicial equivalente o similar, añadidos en pequeñas cantidades, en comparación con aditivos para hormigón utilizando polímeros (C-1 a C-5) preparados en los ejemplos comparativos 1 a 6, lo que significa que el polímero preparado de acuerdo con la presente invención utilizado como un aditivo para hormigón exhibió capacidad de reducción de agua superior y capacidad de mantenimiento de dispersión mejorada. Esta es la razón por la que las cadenas de polietilenglicol-derivado de uretano que actúan como cadenas laterales del polímero preparado de acuerdo con la presente invención, presentan un mejor impedimento estérico en un estado de lechada alcalina densa que cadenas de metoxi polietilenglicol de polímeros convencionales para aditivo de hormigón, impartiendo así capacidad de mantenimiento de dispersión a la composición de hormigón. En consecuencia, cuando los polímeros (S-1 a S-5) preparados en los ejemplos 1 a 5 se utilizan directamente como aditivos para hormigón, el mortero no se adhiere sobre la superficie de una pala de amasado durante el amasado del hormigón, utilizando la pala de amasado y con el paso del tiempo la manejabilidad es excelente.

25 [0176] Como puede verse en la tabla 4, bajo condiciones equivalentes de relación agua / cemento y agregados, el caso en el que los polímeros S-1 a S-5 preparados en los ejemplos 1 a 5 se utilizan como aditivos para hormigón, proporcionan al hormigón preparado una resistencia superior, en comparación con el caso en el que se utilizan aditivos para hormigón mezclas comprendiendo polímeros (C-1 a C-6) preparados según los ejemplos comparativos 1 a 6. Esto significa que los polímeros obtenidos en los ejemplos 1 a 5, imparten de manera eficiente resistencia considerablemente alta a la composición de hormigón.

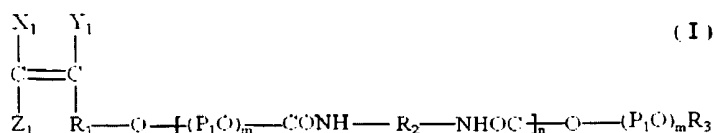
30 [0177] Cuando los polímeros preparados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se usan como aditivos para hormigón, polímeros que utilizan el compuesto (meta) polioxialquileno uretano insaturado y monómeros orgánicos no iónicos insaturados exhiben mayores capacidades de dispersión inicial y de mantenimiento de dispersión con el paso del tiempo que los polímeros que utilizan monómeros orgánicos no iónicos insaturados de methoxypolyethylglycol metacrilato, y mejoran la resistencia, así como la manejabilidad de la composición de hormigón. En consecuencia, puede proporcionarse un polímero útil para aditivo de hormigón de resistencia ultra alta con una alta resistencia y durabilidad superior.

35 [0178] Será evidente para los expertos en la técnica que diversas modificaciones y variaciones se pueden hacer en la presente invención sin apartarse del espíritu o alcance de las invenciones. Por lo tanto, se pretende que la presente invención cubra las modificaciones y variaciones de esta invención siempre que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

45

REIVINDICACIONES

5 1. Polímero con peso molecular promedio en peso (Mw) de 5.000 a 150.000 para aditivo de hormigón de resistencia ultra-alta, preparado a partir del 30 al 95% en peso de un compuesto (met) polioxialquileno uretano insaturado (a) representado por la fórmula I siguiente:



10 en la que X₁, Y₁ y Z₁ son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH);

15 R₁ representa un grupo hidrocarburo C₁-C₆ o un grupo cetona;

R₂ representa un grupo aromático C₆, un grupo hidrocarburo C₃-C₁₂ cíclico o un grupo hidrocarburo C₁-C₆;

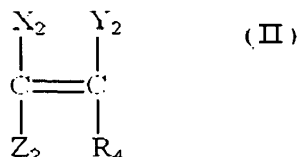
20 R₃ representa hidrógeno (-H) o un grupo hidrocarburo C₁-C₆;

P₁O representa al menos un grupo oxialquileno C₂-C₂₀,

25 siendo m un número entero de 2 a 100, que es un número promedio de moles de aducto del grupo oxialquileno; y

siendo n un número entero de 3 a 150, que es un número promedio de moles de aducto de unidades de repetición, y

del 5 al 70% en peso de un monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula II siguiente:



30 en la que X₂, Y₂ y Z₂ son cada uno independientemente iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno (-H), un grupo metilo (-CH₃) y un grupo carboxílico (-COOH), en el que uno de X₂, Y₂ y Z₂ es hidrógeno; y

35 R₄ representa un grupo carboxílico (-COOH) o un grupo nitrilo (-CN)

caracterizado porque

40 el compuesto (a) representado por la fórmula I puede ser obtenido mediante el derivado de uretano y un diol que se adicionan para obtener un compuesto de uretano y haciéndose reaccionar el compuesto de uretano resultante con ácido orgánico insaturado o alcohol insaturado.

45 2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polímero tiene un potencial zeta de -2,9 mV a -5 mV

50 3. Polímero según la reivindicación 1, en el que, para el compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado representado por la fórmula I, el ácido orgánico insaturado que proporciona un grupo insaturado se selecciona del grupo que consiste en monómeros de ácido monocarboxílico insaturado, monómeros de ácido dicarboxílico insaturado y combinaciones de los mismos .

- 5 **4.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el monómero de ácido monocarboxílico insaturado se selecciona entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.
- 10 **5.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el monómero de ácido dicarboxílico insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en: ácido maléico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido fumárico; sales de metales monovalentes, sales de metales bivalentes, sales de amonio y sales de aminas orgánicas de los mismos, y anhídridos de los mismos.
- 15 **6.** Polímero según la reivindicación 1, en el que, para el compuesto de (meta) polioxialquileno de uretano insaturado representado por la fórmula I, el alcohol insaturado que proporciona un grupo insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en alcohol vinílico, alcohol de (met)alilo, 3- buten-1- ol, alcohol de isopreno, 3-metil-2- buten-1-ol, 2- metil-3- buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-2-buten-1-ol y combinaciones de los mismos.
- 20 **7.** Polímero según la reivindicación 1, en donde, para el compuesto de (meta)polioxialquileno uretano insaturado representado por la fórmula I, el diisocianato que proporciona un grupo uretano se selecciona de entre el grupo consistente en 2,4-diisocianato de tolueno, metilendifenilo-4,4'-diisocianato, diisocianato de tetrametil-1,3-xileno, diisocianato de para-fenileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexilmetano y combinaciones de los mismos.
- 25 **8.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, para el compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado representado por la fórmula I, el diol utilizado para aducto de polioxialquileno se selecciona de entre el grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, isobutilenglicol y combinaciones de los mismos.
- 30 **9.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, para el compuesto (meta)polioxialquileno uretano insaturado (a) representado por la fórmula I, un número m de moles de aducto de grupo polioxialquileno-derivado de uretano es de 6 a 100.
- 35 **10.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero orgánico aniónico insaturado (b) representado por la fórmula II se selecciona de entre el grupo que consiste en monómeros de ácido monocarboxílico insaturado, monómeros de ácido dicarboxílico insaturado y monómeros de nitrilo insaturado.
- 40 **11.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero de ácido monocarboxílico insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.
- 45 **12.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero de ácido dicarboxílico insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en: ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido fumárico; sales de metales monovalentes, sales de metales bivalentes, sales de amonio y sales de aminas orgánicas de los mismos, y anhídridos de los mismos.
- 50 **13.** Polímero de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero de nitrilo insaturado es acrilonitrilo.
- 55 **14.** Aditivo para hormigón que comprende el polímero conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 60 **15.** Aditivo para hormigón de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende además: de 5 a 100 partes en peso de un segundo aditivo para hormigón con respecto a 100 partes en peso del aditivo para hormigón.
- 16.** Aditivo para hormigón de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el polímero del aditivo para hormigón tiene una cadena lateral lineal con una longitud promedio de 0,5 mm a 5 mm.
- 17.** Aditivo para hormigón de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la longitud de la cadena lateral es de 10 nm a 500 nm.
- 18.** Procedimiento para la preparación de un polímero para aditivo de hormigón que comprende:
- i) carga en un reactor de un disolvente;
 - ii) adición gota a gota de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileno uretano insaturado (a), al menos un monómero orgánico aniónico insaturado (b), en el que los compuestos (a) y (b) son como se definen en la reivindicación 1;
 - iii) polimerizar la mezcla reactiva resultante.

- 5 **19.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 que adicionalmente comprende: neutralizar con un álcali el polímero resultante.
- 20.** Procedimiento para la preparación de un polímero para aditivo de hormigón que comprende:
- 10 i) carga en un reactor de, al menos, un compuesto o monómero de, al menos, un compuesto de (meta) polioxialquileo uretano insaturado (a) y de, al menos, un monómero orgánico aniónico insaturado (b) junto con un disolvente, en el que los compuestos (a) y (b) son como se definen en la reivindicación 1;
- ii) adición gota a gota al reactor del compuesto o del monómero restante y un iniciador de polimerización (C); y
- 15 iii) polimerizar la mezcla reactiva resultante.
- 21.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 que adicionalmente comprende: neutralizar con un álcali el polímero resultante.

FIG. 1

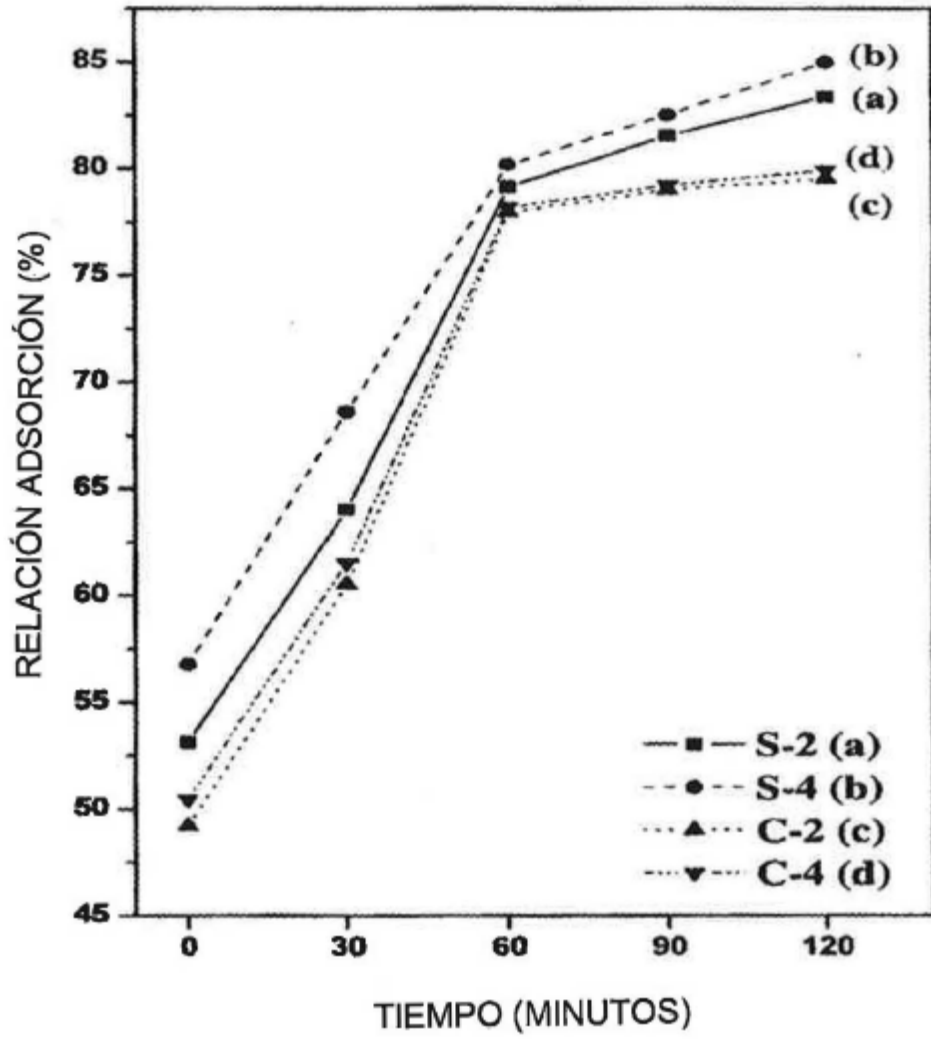


FIG. 2A



FIG. 2B



FIG. 2C



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

10

Documentos de patente citados en la descripción

15

- JP 10003085 A [0006]
- US 2004030007 A1 [0007]
- US 2004030007 A [0007]
- US 6376581 B [0008]
- EP 1437330 A1 [0008]
- JP SHO5918338 B [0009]
- US 5661206 A [0010]
- JP 2003065580 A [0011]