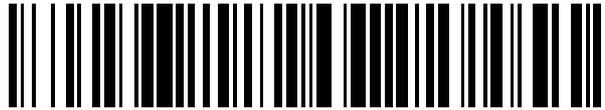


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 925**

51 Int. Cl.:

**C08F 216/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09765783 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2291410**

54 Título: **Proceso de síntesis de copolímero**

30 Prioridad:

**16.06.2008 US 61821 P**  
**03.06.2009 US 477565**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.02.2014**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)**  
**Dr.-Albert-Frank-Strasse 32**  
**83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS;**  
**KRAUS, ALEXANDER;**  
**WIMMER, BARBARA;**  
**WAGNER, PETRA;**  
**SCHOLZ, CHRISTIAN y**  
**BICHLER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 444 925 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

Proceso de síntesis de copolímero.

5 Los dispersantes convencionales para composiciones de cemento típicamente logran una buena reducción de agua, sin embargo, están limitados en su capacidad para retener la operabilidad durante un largo período de tiempo. Un método alternativo para una retención prolongada de la operabilidad es el uso de mezclas retardantes. En este escenario, el beneficio de retención de la operabilidad se logra a menudo a expensas de los tiempos de fraguado y resistencia temprana. Por tanto, la utilidad de estos dispersantes está restringida por sus limitaciones inherentes en la arquitectura molecular.

10 Los dispersantes convencionales se tornan estáticos en su estructura química con el tiempo en los sistemas de cemento. Su desempeño está controlado por la relación molar de monómero que se fija dentro de una molécula de polímero. Se observa un efecto de reducción del agua o un efecto dispersante después de la adsorción del dispersante sobre la superficie de cemento. A medida que se incrementa la demanda de dispersante con el tiempo debido a la formación del producto de hidratación y de abrasión, lo que crea más área superficial, estos dispersantes convencionales son incapaces de responder y se pierde operabilidad.

15 Típicamente, el problema de una mayor operabilidad se resuelve ya sea por un nuevo templado (la adición de más agua) del hormigón en el punto de colocación para restaurar la operabilidad, o mediante la adición de más reductor de agua de alto rango. La adición de agua conduce a un hormigón de menor resistencia y por lo tanto crea la necesidad de mezclas que sean "sobre-diseñadas" en la forma del contenido de cemento. La adición en el sitio de un reductor de agua de alto rango requiere dispensadores montados en camiones que son costosos, difíciles de mantener, y difíciles de controlar.

20 Los copolímeros no iónicos en cuestión son inicialmente moléculas no dispersantes, que tiene baja o ninguna afinidad con las partículas de cemento, y por lo tanto no contribuyen al logro de los objetivos iniciales de operabilidad de la composición cementosa. Los copolímeros en cuestión permanecen en solución, sin embargo, actúan como un depósito potencial de polímero dispersante para uso futuro. Con el tiempo, a medida que aumenta la demanda de dispersante, ya sea debido en parte al agotamiento del dispersante convencional como se discutió anteriormente, o parcial o totalmente a factores de diseño de la mezcla, estas moléculas experimentan reacciones de hidrólisis promovida por una base a lo largo de la cadena principal del polímero lo que genera sitios activos de enlazamiento tanto para inicializar como para aumentar la afinidad de enlazamiento del polímero, lo que resulta en la generación *in situ* de polímero dispersante "activo" con el tiempo, para aumentar el asentamiento y la operabilidad de la composición.

25 El uso de los copolímeros no iónicos en cuestión como depósito potencial de dispersante en composiciones de cemento proporciona una mayor retención de la operabilidad más allá de lo que se ha logrado previamente con polímeros estáticos. El uso de los copolímeros no iónicos en cuestión evita tener que volver a templar, y permitir a los productores reducir el contenido de cemento (y por lo tanto el coste) en sus diseños de mezcla. El uso de los copolímeros no iónicos en cuestión permite un mejor control a más largo plazo de la operabilidad del hormigón, una mayor uniformidad y un control de calidad más estricto para los productores de hormigón.

30 Se proporciona un nuevo proceso para la síntesis de copolímeros no iónicos que comprende una fracción hidrolizable y al menos una fracción dispersante, y un proceso para su síntesis.

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por medio del uso de un copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en comparación con dispersantes de policarboxilato convencionales y sin mezcla que afecte el asentamiento.

40 La Fig. 2 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por medio del uso de un copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en comparación con dispersantes de policarboxilato convencionales y sin mezcla que afecte el asentamiento.

45 La Fig. 3 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por medio del uso de un copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en comparación con dispersantes de policarboxilato convencionales y sin mezcla que afecte el asentamiento.

50 La Fig. 4 es una representación gráfica de la adsorción de diversas modalidades del copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención sobre partículas de cemento en función del tiempo en comparación con un dispersante de policarboxilato convencional.

55 La Fig. 5 es una representación gráfica de la hidrolización de copolímeros obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la invención en función del tiempo en comparación con dos modalidades del copolímero objetivo.

La Fig. 6 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por el uso de diferentes dosis de una modalidad de un copolímero mediante el proceso de acuerdo con la invención en combinación con un dispersante convencional reductor de agua, en comparación con un dispersante reductor de agua convencional.

La Fig. 7 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por el uso de diferentes modalidades del copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en combinación con un dispersante convencional de naftaleno sulfonato en comparación con un dispersante convencional de naftaleno sulfonato.

La Fig. 8 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por el uso de diferentes modalidades de un copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en combinación con un dispersante de policarboxilato convencional frente a un dispersante de policarboxilato convencional.

La Fig. 9 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por el uso de diferentes dosis de una modalidad de un copolímero obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención en combinación con un dispersante de policarboxilato convencional frente a un dispersante de policarboxilato convencional.

La Fig. 10 es una representación gráfica del asentamiento del hormigón en función del tiempo logrado por el uso de diferentes modalidades de copolímeros obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la invención que comprende tanto el Componente B como el Componente C en combinación con un dispersante de policarboxilato convencional frente a un dispersante de policarboxilato convencional.

#### Descripción detallada

Se proporciona un proceso para la preparación de un copolímero no iónico que comprende al menos un residuo monomérico hidrolizable y al menos un residuo de macromonomero de poliéter en forma semicontinua de operación en un aparato de polimerización que contiene un reactor de polimerización asociado con, o conectado a un dispositivo de dosificación, comprendiendo el proceso:

la introducción de al menos una porción del macromonomero de poliéter con baja reactividad (con relación al monómero hidrolizable) y agua en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable con mayor reactividad que se añade al mismo forma una mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso, opcionalmente en donde el medio acuoso está presente en la forma de una solución acuosa;

la introducción de al menos una porción del monómero hidrolizable en el dispositivo de dosificación;

la adición de al menos una porción del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización a partir del dispositivo de dosificación;

el paso de un iniciador de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización antes y/o durante la adición del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable y el macromonomero de poliéter reaccionan en la mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso por medio de polimerización por radicales libres con la formación del copolímero no iónico; y,

el sometimiento de la mezcla de reacción a polimerización mientras se varía por etapas o en forma continua la velocidad de adición del monómero hidrolizable y/o al menos un componente del iniciador de polimerización por radicales libres;

en donde no se introduce monómero en el reactor de polimerización para incorporar sitios iónicos de enlazamiento del cemento en el copolímero no iónico antes de mezclar el copolímero en un ambiente acuoso alcalino (que incluye, pero sin limitarse a, una composición de cemento).

En una forma de realización, el sistema de mezcla de copolímero puede incluir diversas porciones de un polímero reductor de agua, que se utiliza en combinación con el copolímero en el cual los sitios de enlazamiento han sido protegidos sustancialmente hasta un punto en que el copolímero no tiene esencialmente características de dispersión cuando se dosifica inicialmente. Por ejemplo, debido a la ausencia de fracciones iónicas de enlazamiento en el copolímero después de la dosificación, no existe esencialmente ninguna actividad de dispersión inicial. Después de la dosificación, o introducción en la composición de cemento, las fracciones del sitio de enlazamiento desactivadas o protegidas en los copolímeros se hidrolizan, o activan, a una tasa apropiada para contrarrestar la pérdida de dispersión que se espera cuando se usa solo el reductor de agua. En otras formas de realización, las fracciones del sitio de enlazamiento protegidas pueden escogerse con base en su(s) tasa(s) de hidrólisis con el fin de optimizar la operabilidad con el tiempo en comparación con los reductores de agua convencionales.

El uso del sistema de mezcla de copolímero tiene distintas ventajas sobre un sistema de un solo componente, ya que el productor de hormigón tiene una oportunidad virtualmente infinita para responder a la variedad de condiciones que pueden ser experimentadas en el campo. Por ejemplo, el productor puede no requerir de una retención de asentamiento significativamente prolongada para proyectos de corto recorrido, y por lo tanto el diseño de la mezcla de cemento podría incluir muy poco del copolímero no iónico, en lugar de confiar principalmente en un reductor de

agua convencional para el desempeño de operabilidad. Este también puede ser el caso en condiciones de clima frío. Sin embargo, en condiciones más cálidas, o para proyectos de más largo recorrido, habría que aumentar la necesidad de cantidades adicionales del copolímero no iónico hidrolizable y potencialmente menos del reductor de agua convencional. La variabilidad de un lote a otro en los requerimientos de desempeño de la mezcla de cemento, y la variación hora tras hora en la temperatura, pueden acomodarse por medio del sistema de mezcla de copolímero para una eficiencia óptima en el premezclado, y en menor medida, de los productores de hormigón premoldeado.

El cemento hidráulico puede ser un cemento Portland, un cemento de aluminato de calcio, un cemento de fosfato de magnesio, un cemento de fosfato de potasio y magnesio, un cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento puzolánico, cemento de escoria, o cualquier otro aglutinante hidráulico adecuado. Se puede incluir un agregado en la composición de cemento. El agregado puede ser sílice, cuarzo, arena, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, piedra caliza, calcita, feldespato, arenas aluviales, cualquier otro agregado durable, y mezclas de los mismos.

Los copolímeros no iónicos del sistema de mezcla de copolímero tienen todos, o sustancialmente todos sus sitios potenciales de enlazamiento de cemento bloqueados, o protegidos, con grupos hidrolizables que son estables en las condiciones de almacenamiento y de formulación, pero estos sitios de enlazamiento latentes se activan para ser desbloqueados o desprotegidos cuando el copolímero entra en contacto con el ambiente químico altamente alcalino que se encuentra en las mezclas de cemento del hormigón. Por lo tanto, los copolímeros no iónicos tienen poca o ninguna afinidad por las partículas de cemento tras la introducción en la composición de cemento, pero desarrollan afinidad con el tiempo como los grupos hidrolizables que se hidrolizan.

A modo de ilustración, la fracción hidrolizable puede comprender al menos uno de un éster de alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un éster de alquilo amino alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un alcohol de 2 a 20 átomos de carbono, un amino alcohol de 2 a 20 átomos de carbono, o una amida. Las fracciones hidrolizables pueden incluir, ésteres de acrilato o de metacrilato de diferentes grupos que tienen velocidades de hidrólisis que los hacen adecuados para la escala de tiempo de la mezcla y colocación del hormigón, en ciertas formas de realización desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 horas. Por ejemplo, en una forma de realización, el monómero etilénicamente insaturado del Componente A puede incluir un éster de ácido acrílico con una función éster que comprende la fracción hidrolizable. En ciertas formas de realización, un hidroxialcohol, tal como una función hidroxietanol o hidroxipropilalcohol comprende los sitios de enlazamiento latentes como la fracción hidrolizable de un residuo del éster de ácido carboxílico. Por tanto, la función éster puede comprender al menos uno de hidroxipropilo o de hidroxietilo. En otras formas de realización, se proporcionan otros tipos de sitios de enlazamiento latentes con diferentes tasas de saponificación, tales como derivados de acrilamida o de metacrilamida. En ciertas formas de realización, el monómero etilénicamente insaturado del Componente A puede comprender una imida, que comprende opcionalmente maleimida.

Por supuesto, el copolímero puede comprender los residuos de más de un componente de más de un monómero etilénicamente insaturado del Componente A que comprende una fracción hidrolizable. Por ejemplo, más de un monómero etilénicamente insaturado del Componente A que comprende una fracción hidrolizable puede incluir los residuos de a) más de un tipo de monómero etilénicamente insaturado, b) más de una fracción hidrolizable, o c) una combinación de más de un tipo de monómero etilénicamente insaturado y más de una fracción hidrolizable. A modo de ilustración, la fracción hidrolizable puede comprender al menos una o más de una función alcohol de 2 a 20 átomos de carbono.

La selección de uno o ambos del tipo de la unidad del residuo del monómero etilénicamente insaturado incorporado en la cadena de copolímero, y el derivado de la fracción hidrolizable, o el grupo lateral hidrolizable, enlazado al residuo, así como el tipo de enlace, afectan a la tasa de hidrólisis del sitio de enlazamiento latente en uso, y por lo tanto la duración de la operabilidad de la composición de cemento que comprende el copolímero no iónico.

La cadena lateral que contiene grupos de monómeros del Componente B y el Componente C puede comprender cadenas de oxialquileno de 2 a 4 átomos de carbono de longitud variable, es decir, diferente número de unidades de oxialquileno, tales como cualquiera de óxido de (poli)etileno, óxido de (poli)propileno, o combinaciones de los mismos, y puede incluir enlaces tales como ésteres o éteres. En ciertas formas de realización, una porción de las cadenas laterales tienen una longitud relativamente más corta (peso molecular más bajo) que contribuye a una eficiencia de masa mejorada, y una porción de las cadenas laterales tienen una longitud relativamente mayor (mayor peso molecular) que contribuye a un mayor efecto de dispersión cuando los sitios de enlazamiento latentes se hidrolizan y se convierten en disponibles para enlazamiento con las partículas de cemento.

En ciertas formas de realización, uno o más del Componente B y/o uno o más de los monómeros del Componente C puede ser no hidrolizables en composiciones de cemento. En ciertas formas de realización del copolímero no iónico en cuestión, al menos uno de los monómeros etilénicamente insaturados del Componente B o del Componente C pueden comprender un éster del ácido carboxílico de 2 a 8 átomos de carbono no hidrolizable. En ciertas otras formas de realización, al menos uno de los monómeros etilénicamente insaturados del Componente B o del Componente C pueden comprender adicional o alternativamente un grupo alqueno de 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente un grupo alqueno éter de 2 a 8 átomos de carbono no hidrolizable.

En las últimas formas de realización, el monómero etilénicamente insaturado no hidrolizable puede comprender un vinil, alil o (met)alil éter, o puede derivarse de un alcohol insaturado de 2 a 8 átomos de carbono. A modo de ilustración, el alcohol insaturado de 2 a 8 átomos de carbono puede ser al menos uno de alcohol vinílico, (met)alil alcohol, isoprenol, u otro metil-butenol.

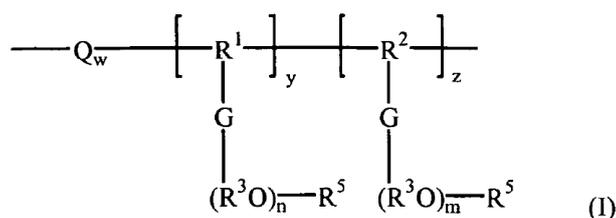
5 En otras formas de realización, al menos uno de los monómeros etilénicamente insaturados del Componente B o del Componente C puede comprender un éster de ácido (met)acrílico.

10 El grupo lateral oxialquileno de los monómeros etilénicamente insaturados del Componente B y/o del Componente C puede comprender al menos uno de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, o mezclas de los mismos. Las unidades de oxialquileno pueden estar presentes en la forma de homopolímeros o de copolímeros aleatorios o en bloque. Dependiendo de los monómeros a partir de los cuales se sintetiza el copolímero, al menos uno de los grupos laterales monoméricos etilénicamente insaturados del Componente B o del Componente C puede contener al menos una unidad de oxialquileno de 4 átomos de carbono.

15 En ciertas formas de realización, el copolímero no iónico puede comprender residuos adicionales de monómero del Componente D no iónico, no hidrolizable derivados de otros monómeros etilénicamente insaturados no hidrolizables, tales como estireno, etileno, propileno, isobuteno, alfa-metil estireno y metil vinil éter.

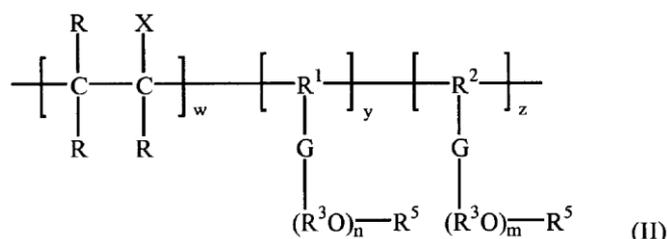
20 En ciertas formas de realización, la relación molar del Componente A con respecto a los Componentes B y C, es decir, (A): (B + C), está entre aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1, en ciertas formas de realización aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 9:1. En ciertas formas de realización, donde tanto el Componente B como el Componente C están presentes en el copolímero, la relación en moles de (B) : (C) está entre aproximadamente 0,7:0,3 hasta aproximadamente 0,3:0,7. En otras formas de realización, la relación molar de (B) : (C) está entre aproximadamente 0,95 : 0,05 hasta aproximadamente 0,05 : 0,95.

En ciertas formas de realización, el copolímero no iónico se representa mediante la siguiente fórmula general (I):



30 en la que Q es un monómero etilénicamente insaturado del Componente A que comprende una fracción hidrolizable; G comprende O, C(O)-O, o O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O donde p = 2 a 8, y en donde son posibles mezclas de G en la misma molécula de polímero; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> comprenden cada uno independientemente al menos un alquilo de 2 a 8 átomos de carbono, R<sup>3</sup> comprende (CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub> en donde cada c es un número de 2 hasta aproximadamente 5 y en donde las mezclas de R<sup>3</sup> son posibles en la misma molécula de polímero; cada R<sup>5</sup> comprende al menos uno de H, un radical hidrocarbonado alifático de 1 a 20 átomos de carbono (lineal o ramificado, saturado o insaturado), un radical hidrocarbonado cicloalifático de 5 a 8 átomos de carbono, o un radical arilo de 6 a 14 átomos de carbono sustituido o no sustituido, m = 1 a 30, n = 31 hasta aproximadamente 350, w = aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10, y = 0 hasta aproximadamente 1, y z = 0 hasta aproximadamente 1, y en donde y + z es mayor que 0 hasta aproximadamente 1 y w es menor o igual a 10 veces la suma de y + z. Más adelante se discuten ejemplos del monómero etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable.

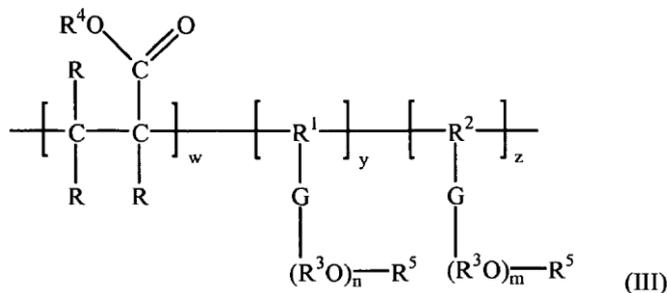
45 En formas de realización particulares, el copolímero no iónico se representa mediante la siguiente fórmula general (II):



50 en donde G comprende O, C(O)-O, o O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O donde p = 2 a 8, y en donde son posibles mezclas de G en la misma molécula de polímero; R comprende al menos uno de H o CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> comprenden cada uno independientemente al menos un alquilo de 2 a 8 átomos de carbono; R<sup>3</sup> comprende (CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub> en donde cada c es un número de 2 hasta aproximadamente 5 y en donde las mezclas de R<sup>3</sup> son posibles en la misma molécula de

polímero; X comprende una fracción hidrolizable; cada R<sup>5</sup> comprende al menos uno de H, un radical hidrocarbonado alifático de 1 a 20 átomos de carbono (lineal o ramificado, saturado o insaturado), un radical hidrocarbonado cicloalifático de 5 a 8 átomos de carbono, o un radical arilo de 6 a 14 átomos de carbono sustituido o no sustituido, m = 1 a 30, n = 31 hasta aproximadamente 350, w = aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10, y = 0 hasta aproximadamente 1, y z = 0 hasta aproximadamente 1, y en donde y + z es mayor que 0 hasta aproximadamente 1 y w es menor o igual a 10 veces la suma de y + z. De acuerdo con esta fórmula, en ciertas formas de realización, la fracción hidrolizable puede comprender al menos uno de éster de alquilo, éster de alquil amino, éster de hidroxialquilo, éster de hidroxialquil amino, o amida tal como acrilamida, metacrilamida, y sus derivados.

10 En formas de realización específicas, el copolímero no iónico se representa mediante la siguiente fórmula general (III):



15 en donde G comprende O, C(O)-O, o O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O donde p = 2 a 8, y en donde son posibles mezclas de G en la misma molécula de polímero; R comprende al menos uno de H o CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> comprenden cada uno independientemente al menos un alquilo de 2 a 8 átomos de carbono; R<sup>3</sup> comprende (CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub> en donde cada c es un número de 2 hasta aproximadamente 5 y en donde las mezclas de R<sup>3</sup> son posibles en la misma molécula de polímero; R<sup>4</sup> comprende al menos uno de alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o hidroxialquilo de 2 a 20 átomos de carbono; cada R<sup>5</sup> comprende al menos uno de H, un radical hidrocarbonado alifático de 1 a 20 átomos de carbono (lineal o ramificado, saturado o insaturado), un radical hidrocarbonado cicloalifático de 5 a 8 átomos de carbono, o un radical arilo de 6 a 14 átomos de carbono sustituido o no sustituido, m = 1 a 30, n = 31 hasta aproximadamente 350, w = aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10, y = 0 hasta aproximadamente 1, y z = 0 hasta aproximadamente 1; y en donde y + z es mayor que 0 hasta aproximadamente 1 y w es menor o igual a 10 veces la suma de y + z. De acuerdo con esta fórmula, en ciertas realizaciones, un copolímero no iónico puede ser utilizado en donde cada p es 4; cada R<sup>4</sup> comprende C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH; cada R<sup>5</sup> comprende H, m = aproximadamente 5 a 30, n = 31 hasta aproximadamente 250, w = aproximadamente 1 hasta aproximadamente 9, y = 0 hasta aproximadamente 1, y z = 0 hasta aproximadamente 1; y en donde y + z es mayor que 0 hasta aproximadamente 1, y w es menor o igual a 9 veces la suma de y + z.

30 Con referencia a las fórmulas (I), (II) y (III), en ciertas formas de realización, la relación molar de w con respecto a (y + z) puede ser de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1. También con referencia a las fórmulas (I), (II) y (III), en ciertas formas de realización, la relación molar de w con respecto a (y + z) puede ser de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 9:1.

35 Se proporciona un proceso para la preparación de un copolímero no iónico que comprende al menos un residuo monomérico hidrolizable y al menos un residuo de macromonomero de poliéter en forma semicontinua de operación en un aparato de polimerización que contiene un reactor de polimerización asociado con, o conectado a un dispositivo de dosificación, comprendiendo el proceso:

40 la introducción de al menos una porción del macromonomero de poliéter con baja reactividad (con relación al monómero hidrolizable) y agua en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable con mayor reactividad que se añade al mismo forma una mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso, opcionalmente en donde el medio acuoso está presente en la forma de una solución acuosa;

45 la introducción de al menos una porción del monómero hidrolizable en el dispositivo de dosificación; la adición de al menos una porción del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización a partir del dispositivo de dosificación;

50 el paso de un iniciador de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización antes y/o durante la adición del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable y el macromonomero de poliéter reaccionan en la mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso por medio de polimerización por radicales libres con la formación del copolímero no iónico; y,

el sometimiento de la mezcla de reacción a polimerización mientras se varía por etapas o en forma continua la velocidad de adición del monómero hidrolizable y/o al menos un componente del iniciador de polimerización por radicales libres;

55 en donde no se introduce monómero en el reactor de polimerización para incorporar sitios iónicos de enlazamiento del cemento en el copolímero no iónico antes de mezclar el copolímero en un ambiente acuoso alcalino (que incluye,

pero sin limitarse a, una composición de cemento).

En ciertas formas de realización, al menos 70% en moles del macromonómero de poliéter introducido inicialmente en el reactor de polimerización es convertido por medio de polimerización por radicales libres.

Los monómeros hidrolizables incluyen monómeros que son capaces de polimerización por radicales libres, que tienen al menos un doble enlace de carbono. En el presente contexto, macromonómeros de poliéter son compuestos capaces de polimerización por radicales libres y que tienen al menos un doble enlace carbono y al menos dos átomos de oxígeno de éter. En ciertas formas de realización, las fracciones de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tienen cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno de éter.

No es necesario, aunque es posible, introducir inicialmente todos el macromonómero de poliéter que reaccionó por medio de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización antes de que el monómero hidrolizable sea dosificado allí. Sin embargo, en ciertas formas de realización al menos 50% en moles, en otras formas de realización al menos 80% en moles, y en muchas otras formas de realización aproximadamente 100% de las fracciones de macromonómero de poliéter se incorporan en el copolímero mediante la reacción de macromonómero de poliéter que se introduce inicialmente en el reactor de polimerización antes de la dosificación allí del monómero hidrolizable. Luego el macromonómero de poliéter opcionalmente restante puede alimentarse en forma continua al reactor de polimerización mientras que el monómero hidrolizable está siendo dosificado. Macromonómero de poliéter puede ser alimentado al reactor de polimerización por separado a partir del monómero hidrolizable y/o como una mezcla con el monómero hidrolizable (por ejemplo, introduciendo también inicialmente macromonómero de poliéter además del monómero hidrolizable en el dispositivo de dosificación). El dispositivo de dosificación puede tener diversas formas y puede ser controlado manualmente y/o automáticamente.

De acuerdo con este proceso de síntesis, que incluye dosificación selectiva, es posible preparar copolímeros uniformes, y para hacerlo con respecto al peso molecular (bajo índice de polidispersidad de la distribución de peso molecular) y con respecto a la proporción relativa de las fracciones de monómero en el copolímero (uniformidad química). Esta uniformidad del copolímero no iónico resulta en que el mismo es particularmente adecuado como una mezcla de retención de la operabilidad para aglomerantes hidráulicos. El proceso también puede ser considerado como económico, ya que se logra un buen efecto con sólo poco esfuerzo de dosificación, que resulta de la "alta eficiencia de dosificación".

Por lo tanto, es posible lograr una distribución más homogénea de los residuos de monómero en el copolímero en aras de un mejor rendimiento con respecto a la operabilidad medida por retención de asentamiento una vez que los copolímeros se introducen en la composición de cemento y posteriormente se hidrolizan.

Además del monómero hidrolizable y del macromonómero de poliéter, también pueden usarse otros tipos de monómeros adicionales. En ciertas formas de realización, estos se pueden hacer reaccionar por lo que en la práctica se hace pasar un compuesto vinílico o etilénicamente insaturado al reactor de polimerización como material de partida monomérico, cuyo compuesto reacciona por polimerización.

En una forma de realización, se introduce inicialmente macromonómero de poliéter en el reactor de polimerización en una cantidad por mol de monómero hidrolizable que es dosificada allí, de tal manera que se establece una relación molar media aritmética de residuos de monómero hidrolizable con respecto a los residuos de macromonómero de poliéter de 10:1 a 1:1, y en otras formas de realización una relación molar de 9:1 a 1:1, en el copolímero formado.

En ciertas formas de realización, se usa un iniciador redox o un sistema iniciador redox como el iniciador de polimerización por radicales libres. Se puede usar la combinación  $H_2O_2/FeSO_4$  como el sistema iniciador redox, en ciertas formas de realización junto con un agente reductor. El sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, el hidroximetanosulfonato de sodio, el ácido ascórbico, el ácido isoascórbico o mezclas de los mismos son adecuados como agentes reductores dentro del sistema iniciador redox. Otros sistemas también son adecuados como sistema iniciador redox, por ejemplo, aquellos que se basan en hidropéroxido de tert-butilo, peroxodisulfato de amonio o peroxodisulfato de potasio.

En una forma de realización, los componentes del iniciador, por ejemplo,  $H_2O_2$ , y el macromonómero de poliéter se pasan simultáneamente en forma premezclada (tal como en una corriente) en el reactor de polimerización.

En principio, sin embargo, todos los compuestos que se descomponen en radicales libres bajo condiciones de polimerización pueden ser usados como iniciadores, tales como, por ejemplo, peróxidos, hidropéroxidos, persulfatos, compuestos azo y perfosfatos. Cuando los formadores de radicales libres se combinan con agentes reductores adecuados, se obtienen sistemas redox o catalizadores redox conocidos. Agentes reductores adecuados son, por ejemplo, sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico, aminas, tales como dietanolamina o trietanolamina, hidroxilamina o mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, se pueden emplear adicionalmente sales solubles en agua de metales de transición, tales como hierro, cobalto, níquel o

plata, con el uso de sistemas redox o catalizadores, y en ciertas formas de realización, se pueden utilizar sales de hierro (presentes predominantemente en forma divalente).

5 En general, se puede pasar un componente del sistema iniciador redox y/o el agente reductor al reactor de polimerización después de establecer el pH de la polimerización, y durante la dosificación del monómero hidrolizable.

10 El pH de polimerización en el medio acuoso se puede establecer de tal manera que, en relación con el iniciador de polimerización por radicales libres usado, la formación de radicales libres por unidad de tiempo (rendimiento de radicales libres) es alta o aproximadamente máxima. El iniciador de polimerización o el sistema iniciador de polimerización utilizado, influye por lo tanto y ayuda a determinar aproximadamente el pH de polimerización.

15 Típicamente, el medio acuoso está en la forma de una solución acuosa. El pH de polimerización puede ser de aproximadamente 4,5 hasta aproximadamente 7,1, y la temperatura del medio acuoso durante la polimerización por radicales libres es de 0 hasta aproximadamente 90 °C, en ciertas formas de realización de aproximadamente 10 a 35 °C. El pH de polimerización deseado en el medio acuoso en el reactor puede ser establecido mediante la adición de una base o un ácido al reactor de polimerización y/o al dispositivo de dosificación.

20 El reactor de polimerización puede comprender un tanque con agitada semicontinua.

En ciertas formas de realización, al menos 80% en moles hasta al menos 90% en moles, del macromonómero de poliéter introducido inicialmente en el reactor de polimerización es convertido mediante la polimerización por radicales libres.

25 Generalmente, se añade al menos 70% en moles del macromonómero de poliéter que ha sido introducido inicialmente en el reactor de polimerización, el monómero hidrolizable, en el reactor de polimerización en una cantidad por unidad de tiempo de tal manera que se controla la uniformidad de la relación molar de los residuos del monómero constituyente en las cadenas de copolímero.

30 En algunas formas de realización, el monómero hidrolizable se introduce inicialmente junto con el agua en la unidad de dosificación, y se dosifica una solución acuosa del monómero hidrolizable desde la unidad de dosificación, en el reactor de polimerización. En general, un regulador de cadena, o el agente de transferencia de cadena, que puede estar presente en forma disuelta, se pasa al reactor de polimerización. Por consiguiente, el proceso puede incluir pasar un agente de transferencia de cadena en el reactor de polimerización, antes y/o durante la adición del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización.

35 Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen, entre otros, compuestos de tipo tiol tales como, pero sin limitarse a mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido octiltioglicólico, ácido octil 3-mercaptopropiónico, y ácido 2-mercaptoetanosulfónico. Los agentes de transferencia de cadena se pueden usar solos o en la forma de una mezcla de dos o más. En ciertas formas de realización, el agente de transferencia de cadena está presente como un compuesto soluble en agua y se pasa al reactor de polimerización en forma de una solución acuosa. La solución acuosa puede contener al menos 10% en peso de agua.

45 Cuando monómero(s) a base de éter, tal(es) como macromonómero(s) de poliéter, se usa(n) como Componente B y/o Componente C, y existe una diferencia de reactividad entre esos monómeros y los monómeros hidrolizables del Componente A de tal manera que la capacidad autopolimérica (capacidad de autopolimización) de los Componentes B o C es inferior y la capacidad de homopolimerización del Componente A es más alta, entonces puede ser difícil incorporar de forma continua el Componente B y/o el Componente C en un copolímero y, o bien se polimeriza preferencialmente el Componente A añadido, o sólo se polimeriza el Componente A, lo que resulta en una disminución de la velocidad de reacción del Componente B y/o del Componente C.

50 Por lo tanto, se proporciona un proceso para producir un copolímero no iónico mediante polimerización de macromonómero de poliéter y un monómero hidrolizable, que comprende la adición de al menos una porción del macromonómero de poliéter con baja reactividad en un reactor por adelantado y posteriormente añadiendo al mismo un monómero hidrolizable con mayor reactividad para formar una mezcla de reacción de polimerización, y sometiendo la mezcla de reacción de polimerización, mientras se varía en forma gradual o continua la velocidad de adición del monómero hidrolizable con alta reactividad, y/o al menos un componente del iniciador de polimerización por radicales libres tal como un agente reductor para un sistema iniciador redox, ya sea aumentando y/o disminuyendo las tasas de adición.

60 Como resultado, se puede producir fácilmente un copolímero con una composición más uniforme de monómero, un índice de polidispersidad inferior (PDI), o una mezcla de una pluralidad de copolímeros con diferentes relaciones de monómeros por medio de una operación de polimerización haciendo más rápida o más lenta la velocidad de adición en la última etapa. Por ejemplo, cuando se hace más lenta la velocidad de adición del monómero hidrolizable del Componente A en el paso posterior, se puede producir un copolímero con una relación molar de monómero más

uniforme en una mezcla.

5 En una forma de realización, se añade al menos un monómero a base de éter de polioxialquileno etilénicamente insaturado (Componente B y/o C) a un reactor por adelantado, y se añade al mismo al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrolizable (Componente A) con una velocidad de adición que cambia al menos una vez.

10 Se pueden utilizar cada uno de los monómeros del Componente A y los Componentes B y/o C solos o en una mezcla de dos o más monómeros. Además de los monómeros de los Componentes A, B y C, se pueden usar otros monómeros insaturados del Componente D, ya sea solos o en una mezcla de dos o más monómeros.

15 Se pueden añadir inicialmente el(los) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) de los Componentes B y/o C por adelantado en un reactor en toda su cantidad antes de comenzar la copolimerización con el monómero etilénicamente insaturado del Componente A, en una forma de realización antes de la adición del(de los) monómero(s) del Componente A y el iniciador de la polimerización. Sin embargo, la mezcla de reacción de polimerización puede contener una porción de los monómeros de los Componentes B y/o C, junto con el Componente A antes de que comience la polimerización, y pueda ser alimentada conjuntamente una porción de los monómeros de los Componentes B y/o C con el(los) monómero(s) del Componente A durante la adición por etapas.

20 El número de veces para cambiar la velocidad de adición del(de los) monómero(s) del Componente A no está limitado y puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de las características deseadas del copolímero no iónico que se va a producir. Cuando se cambia en forma gradual la velocidad de adición del(de los) monómero(s) de los Componentes B y/o C en el presente método, la adición del(de los) monómero(s) en cualquier atapa en la que se añade el monómero a una velocidad constante, puede ser realizada en sí misma de forma continua, semicontinua,  
25 y/o gradualmente.

30 La sincronización de la adición del(de los) monómero(s) del Componente D, cuando se usa, no está limitada, siempre y cuando la sincronización permita que dicho(s) monómero(s) copolimericen con los monómeros del Componente A y los Componentes B y/o C de manera eficiente para producir la mezcla deseada de copolímeros. A modo de ejemplo y no de limitación, el(los) monómero(s) del Componente D se puede añadir en un reactor por adelantado junto con el(los) monómero(s) de los Componentes B y/o C, o se pueden añadir con el(los) monómero(s) del Componente A de forma continua o por etapas, o se pueden añadir después de la finalización de la adición del(de los) monómero(s) del Componente A.

35 En una forma de realización, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 por ciento del(de los) monómero(s) del Componente A se introducen en el reactor durante el primer período de reacción, a modo de ejemplo pero no de limitación, durante los primeros 10 minutos después de la iniciación de la reacción de polimerización (incluyendo los monómeros añadidos antes de la iniciación de la polimerización). Durante el segundo período de reacción, de nuevo a modo de ejemplo pero no de limitación, de 10 minutos, se redujo la velocidad de adición del(de los) monómero(s) del Componente A de tal manera que se añadió al reactor aproximadamente 25 hasta aproximadamente 35 por  
40 ciento del Componente A total. Durante el tercero y último período de reacción ilustrativo de 10 minutos, se disminuye nuevamente la velocidad de adición del(de los) monómero(s) del Componente A de modo que se añade al reactor el restante 5 por ciento aproximado hasta aproximadamente 15 por ciento.

45 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados capaces de formar residuos de monómeros hidrolizables que comprenden al Componente A, que se pueden copolimerizar incluyen derivados de éster de ácido monocarboxílico insaturado tales como acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, y acrilato de butilo; metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo; acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, y acrilato de hidroxibutilo; metacrilatos de hidroxialquilo tales como metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, y metacrilato de hidroxibutilo; acrilamida, metacrilamida, y derivados de los mismos; diésteres de alquilo o hidroxialquilo de ácido maleico; anhídrido maleico o maleimida para los copolímeros que van a ser almacenados en la fase seca.

55 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados capaces de formar residuos de monómeros que comprenden los Componentes B y/o C que se pueden copolimerizar, ya sea hidrolizables o no hidrolizables, incluyen derivados de éster de ácido monocarboxílico insaturado tales como polietilén glicol mono(met)acrilato, polipropilén glicol (met) acrilato, polibutilén glicol (met)acrilato, polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)acrilato, polietilén glicol polibutilén glicol mono(met)acrilato, polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)acrilato, polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)acrilato, metoxi polietilén glicol, mono(met)acrilato, metoxi polipropilén glicol mono(met) acrilato, metoxi polibutilén glicol mono(met)acrilato, metoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)acrilato, metoxi polietilén glicol polibutilén glicol mono(met)acrilato, metoxi polipropilén glicol polibutileno glicol mono(met) acrilato, metoxi polietilén glicol polipropilén polibutilén glicol mono(met)acrilato, etoxi polietilén glicol mono(met) acrilato, etoxi polipropilén glicol mono(met)acrilato, etoxi polibutilén glicol mono(met)acrilato, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)acrilato, etoxi polibutilén glicol mono(met)acrilato, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)acrilato, y  
60  
65

derivados alcoxi superiores de los polioxialquilenos anteriormente mencionados;

derivados de alcohol vinílico tales como polietilén glicol mono(met)vinil éter, polipropilén glicol mono(met)vinil éter, polibutilén glicol mono(met)vinil éter, polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)vinil éter, polietilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polietilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polipropilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polibutilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polibutilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, metoxi polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polietilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polipropilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polibutilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)vinil éter, y similares;

derivados de (met)alil alcohol tales como polietilén glicol mono(met)alil éter, polipropilén glicol mono(met)alil éter, polibutilén glicol mono(met)alil éter, polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)alil éter, polietilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, polietilén glicol polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polietilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polipropilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polibutilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polietilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, metoxi polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polietilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polipropilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polibutilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polibutilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polietilén glicol polipropilén glicol mono(met)alil éter, etoxi polipropilén glicol polibutilén glicol mono(met)alil éter, y similares; aductos de 1 a 350 moles de óxido de alquileo con un alcohol insaturado, tal como 3-metil-3-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-2-buten-1-ol, y 2-metil-3-buten-1-ol, ya sea solo, respectivamente, o en combinaciones entre sí, incluyendo, pero sin limitarse a, polietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, polietilén glicol mono(3-metil-2-butenil) éter, polietilén glicol mono(2-metil-3-butenil) éter, polietilén glicol mono(2-metil-2-butenil) éter, polietilén glicol mono (1,1-dimetil-2-propenil) éter, polietilén polipropilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, polipropilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, metoxi polietilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, etoxi polietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, 1-propoxipolietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, ciclohexiloxi polietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, 1-ociloxipolietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, nonil alcoxi polietilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, lauril alcoxi polietilén glicol mono(3-metil-3-butenil) éter, estearil alcoxi polietilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, y fenoxi polietilén glicol mono (3-metil-3-butenil) éter, y similares.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados capaces de formar residuos de monómero no hidrolizables que comprenden el Componente D incluyen estireno, etileno, propileno, isobuteno, alfa-metil estireno, metil vinil éter, y similares.

No se añade monómero al copolímero para introducir carga en la molécula antes de la hidrólisis de la fracción hidrolizable del residuo de monómero del Componente A en un medio alcalino, incluyendo pero sin limitarse a la composición de cemento.

El copolímero no iónico en cuestión puede tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 150.000, en algunas formas de realización de aproximadamente 25.000 hasta aproximadamente 55.000.

El copolímero no iónico en cuestión puede ser añadido a la mezcla de cemento con el agua del lote inicial o como una adición posterior, en un intervalo de dosificación de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3 por ciento de copolímero con base en el peso de materiales de cemento, y en cierta formas de realización, aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 1 por ciento en peso de copolímero con base en el peso de materiales de cemento.

El presente proceso que utiliza los copolímeros no iónicos en cuestión puede ser usado en aplicaciones de mezclas listas o prefabricadas para proporcionar una retención diferenciable de operabilidad y todos los beneficios asociados con la misma. Las aplicaciones adecuadas incluyen trabajos de explanación, pavimentación (que es típicamente difícil para el arrastre de aire por medios convencionales), aplicaciones verticales y artículos premoldeados. Además, los copolímeros no iónicos en cuestión han demostrado un valor particular en la retención de la operabilidad de las mezclas de cemento altamente cargadas, tales como aquellas que contienen grandes cantidades de materiales de relleno inertes, incluyendo, pero sin limitarse a polvo de piedra caliza. Por "alto contenido de relleno" se entiende que los materiales de relleno, que se analizan en más detalle a continuación, comprenden aproximadamente más de 10 por ciento en peso, con base en el peso del material de cemento (cemento hidráulico).

Los copolímeros no iónicos en cuestión se pueden utilizar en combinación con al menos un tipo de composición reductora de agua, denominados generalmente como dispersantes, para proporcionar una combinación de operabilidad temprana, reducción de agua y operabilidad extendida. En diversas formas de realización, el dispersante puede ser al menos uno de reductores de agua tradicionales, tales como lignosulfonatos, resinas de sulfonato de melamina, condensados de formaldehído de melamina sulfonada, sales de condensados de sulfonato de melamina sulfonada, sulfonatos de beta naftaleno, resinas de condensado de formaldehído de naftaleno

sulfonato, o sales de condensados de naftaleno sulfonato sulfonado; o, policarboxilato convencional, poliaspartato, o dispersantes oligoméricos.

5 Ejemplos de dispersantes de policarboxilato se pueden encontrar en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2002/0019459 A1, la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2006/0247402 A1, la patente de los Estados Unidos No. 6.267.814, la patente de los Estados Unidos No. 6.290.770, la patente de los Estados Unidos No. 6.310.143, la patente de los Estados Unidos No. 6.187.841, la patente de los Estados Unidos No. 5.158.996, la patente de los Estados Unidos No. 6.008.275, la patente de los Estados Unidos No. 6.136.950, la patente de los Estados Unidos No. 6.284.867, la patente de los Estados Unidos No. 5.609.681, la  
10 patente de los Estados Unidos No. 5.494.516, la patente de los Estados Unidos No. 5.674.929, la patente de los Estados Unidos No. 5.660.626, la patente de los Estados Unidos No. 5.668.195, la patente de los Estados Unidos No. 5.661.206, la patente de los Estados Unidos No. 5.358.566, la patente de los Estados Unidos No. 5.162.402, la patente de los Estados Unidos No. 5.798.425, la patente de los Estados Unidos No. 5.612.396, la patente de los Estados Unidos No. 6.063.184, la patente de los Estados Unidos No. 5.912.284, la patente de los Estados Unidos No. 5.840.114, la patente de los Estados Unidos No. 5.753.744, la patente de los Estados Unidos No. 5.728.207, la  
15 patente de los Estados Unidos No. 5.725.657, la patente de los Estados Unidos No. 5.703.174, la patente de los Estados Unidos No. 5.665.158, la patente de los Estados Unidos No. 5.643.978, la patente de los Estados Unidos No. 5.633.298, la patente de los Estados Unidos No. 5.583.183, la patente de los Estados Unidos No. 6.777.517, la patente de los Estados Unidos No. 6.762.220, la patente de los Estados Unidos No. 5.798.425, y la Patente de los Estados Unidos No. 5.393.343.

Ejemplos de dispersantes de poliaspartato se pueden encontrar en la patente de los Estados Unidos No. 6.429.266; patente de los Estados Unidos No. 6.284.867; patente de los Estados Unidos No. 6.136.950, y la Patente de los Estados Unidos No. 5.908.885.

25 Ejemplos de dispersantes oligoméricos se pueden encontrar en la patente de los Estados Unidos No. 6.133.347; en la patente de los Estados Unidos No. 6.451.881; en la patente de los Estados Unidos No. 6.492.461; en la patente de los Estados Unidos No. 6.861.459, y en la patente de los Estados Unidos No. 6.908.955.

30 Cuando se utiliza en combinación con un dispersante tradicional reductor de agua o un policarboxilato convencional, poliaspartato, o dispersante oligomérico con el fin de proporcionar asentamiento inicial y para adaptar la operabilidad de una mezcla de cemento para una aplicación específica, el copolímero no iónico en cuestión puede ser añadido a la mezcla de cemento con el agua del lote inicial o como una adición posterior, en un intervalo de dosificación de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3 por ciento en peso de copolímero no iónico con base en el peso  
35 de los materiales de cemento, y en ciertas formas de realización, aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 1 por ciento en peso de copolímero, y se puede añadir dispersante convencional o dispersante tradicional reductor de agua a la mezcla de cemento con el agua inicial del lote o como una adición posterior a la mezcla de cemento, en un intervalo de dosificación de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3 por ciento en peso de dispersante con base en el peso de los materiales de cemento, y en ciertas formas de realización, aproximadamente 0,02 hasta  
40 aproximadamente 1 por ciento en peso de dispersante.

Las composiciones de cemento descritas en este documento pueden contener otros aditivos o ingredientes y no deben limitarse a las formulaciones indicadas o ejemplificadas. Los aditivos de cemento que se pueden agregar de forma independiente incluyen, pero no se limitan a: agentes de arrastre de aire, agregados, puzolanas, otros  
45 materiales de relleno, aceleradores / reforzadores de fraguado y resistencia, retardadores de fraguado, reductores de agua, inhibidores de corrosión, agentes humectantes, polímeros solubles en agua, agentes modificadores de la reología, repelentes de agua, fibras, aditivos a prueba de humedad, reductores de la permeabilidad, ayudas de bombeo, aditivos fungicidas, aditivos germicidas, aditivos insecticidas, mezclas minerales finamente divididas, reductor de reactividad alcalina, mezclas aglomerantes, mezclas reductoras de contracción, y cualquier otra mezcla  
50 o aditivo que no afecte negativamente las propiedades de la composición de cemento. Las composiciones de cemento no necesita contener uno de cada uno de los aditivos anteriores.

El agregado se puede incluir en la formulación de cemento para proporcionar morteros que incluyan agregado fino, y hormigones que también incluyan agregado grueso. Los agregados finos son materiales que pasan casi en su  
55 totalidad a través de un tamiz número 4 (ASTM C125 y ASTM C33), tal como arena de sílice. Los agregados gruesos son materiales que se retienen predominantemente en un tamiz número 4 (ASTM C125 y ASTM C33), tales como sílice, cuarzo, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, piedra caliza, calcita, feldespato, arenas aluviales, arenas o cualquier otro agregado durable, y mezclas de los mismos.

60 Los rellenos para composiciones de cemento pueden incluir agregados, arena, piedra, grava, puzolana, minerales finamente divididos, tales como el cuarzo en bruto, polvo de piedra caliza, fibras, y similares, dependiendo de la aplicación prevista. Como ejemplos no limitantes, la piedra puede incluir piedras de río, piedra caliza, granito, piedra arenisca, piedra rojiza, conglomerado, calcita, dolomita, mármol, serpentina, travertino, pizarra, piedra azul, gneis, arenisca cuarcita, cuarcita y combinaciones de los mismos.

65 Una puzolana es un material silíceo o aluminosilíceo que posee poco o ningún valor como cemento, pero en

5 presencia de agua y en forma finamente dividida, reaccionará químicamente con el hidróxido de calcio producido durante la hidratación del cemento Portland para formar materiales con propiedades de cemento. La tierra de diatomeas, pizarras opalinas, arcillas, esquistos, cenizas volátiles, escoria, humo de sílice, tobas volcánicas y pumicitas son algunas de las puzolanas conocidas. Ciertas escorias de altos hornos granuladas molidas y cenizas volátiles con alto contenido de calcio poseen tanto propiedades puzolánicas como de cemento. Puzolana natural es un término técnico utilizado para definir las puzolanas que se producen en la naturaleza, tales como tobas volcánicas, pómez, trass, tierras de diatomeas, opalina, sílex, y algunos esquistos. Las cenizas volátiles se define en la norma ASTM C618.

10 Si se utiliza, el humo de sílice puede ser no compactado o puede ser parcialmente compactado o añadido como una suspensión. El humo de sílice reacciona adicionalmente con los subproductos de hidratación del aglutinante de cemento, lo que proporciona un aumento de resistencia de los artículos terminados y disminuye la permeabilidad de los artículos terminados. El humo de sílice, u otras puzolanas, tales como cenizas volátiles o arcilla calcinada, tales como metacaolín, se pueden añadir a la mezcla de cemento en una cantidad de aproximadamente 5% hasta 15 aproximadamente 70% con base en el peso del material de cemento.

El presente proceso es útil en la producción de elementos premoldeados, mezclas listas, y/o composiciones de cemento con alto contenido de relleno.

20 Composiciones de cemento prefabricadas:

25 El término composiciones de cemento "prefabricadas" o de hormigón premoldeado se refiere a un proceso de fabricación en el que se colocan un aglutinante de cemento hidráulico, tal como cemento Portland, y agregados, tales como agregado fino y grueso, en un molde y se retiran después del curado, de tal forma que se fabrica la unidad antes de la entrega en el sitio de la construcción.

30 Las aplicaciones de premoldeados incluyen, pero no se limitan a, piezas de cemento prefabricadas o partes tales como vigas, Ts dobles, tuberías, paredes aisladas, productos de hormigón pretensado, y otros productos en los que se vierte directamente la composición de cemento en ciertas formas y se transportan las partes finales a los sitios de trabajo.

35 La producción de piezas de cemento prefabricadas generalmente implica la incorporación de refuerzo de acero. El refuerzo puede estar presente como refuerzo estructural, debido al uso de la pieza diseñada en la cual está incluida, o el acero puede simplemente estar presente para permitir que una pieza (tal como un panel de pared de cortina) pueda ser despojada de su molde sin agrietarse.

40 Como se usa en este documento, hormigón "pretensado" se refiere al hormigón cuya capacidad para soportar fuerzas de tracción ha sido mejorado mediante el uso de los tendones de pretensado (tales como cable de acero o varillas), que se utilizan para proporcionar una carga de afianzamiento que produce una resistencia a la compresión que compensa el esfuerzo de tracción que la pieza de hormigón experimentaría de otro modo debido a una carga de flexión. Cualquier método adecuado conocido en la técnica se puede utilizar para pretensado del hormigón. Los métodos adecuados incluyen, pero no se limitan al hormigón pretensado, donde se vacía el hormigón alrededor de los tendones ya tensados, y el hormigón post-tensado, donde se aplica compresión a la pieza de hormigón después de completar los procesos de vertido y curado.

45 En ciertas aplicaciones de premoldeados, se desea que la mezcla de la composición de cemento tenga suficiente fluidez lo que permite que fluya a través y alrededor de la estructura de refuerzo, si es el caso, para llenar el molde y nivelar la parte superior del molde, y se consolida sin el uso de vibración. Esta tecnología se conoce comúnmente como hormigón autocompactante (SCC). En otras formas de realización, el molde puede tener que ser agitado para facilitar la nivelación de la mezcla, tal como por moldeo por vibración y moldeo centrífugo. Además del requisito para retención de la operabilidad, existe un requisito para la composición de cemento para lograr tiempos de fraguado rápido y una alta resistencia inicial.

50 Con respecto a las aplicaciones de premoldeado, el término "alta resistencia inicial" se refiere a la resistencia a la compresión de la masa de cemento dentro de un determinado período de tiempo después de verter en el molde. Por lo tanto, es deseable que la mezcla de composición de cemento tenga fluidez inicial y mantenga la fluidez hasta la colocación, pero que también tenga una alta resistencia inicial antes y en el momento en que deban ser removidos los elementos de hormigón premoldeados del molde.

60 El premoldeado reforzado de alta resistencia inicial o el moldeo en el lugar de las piezas de cemento producidas sin barra de metal, fibra de metal o varilla metálica de refuerzo que contienen cemento hidráulico, dispersante de policarboxilato, y fibras sintéticas estructurales se describen en la patente de los Estados Unidos No. 6.942.727 de propiedad común.

65 Para lograr las altas resistencias de composiciones de cemento premoldeado, se utilizan relaciones muy bajas de agua con respecto al cemento. Esto requiere una cantidad significativa de reductor de agua de alto rango (HRWR)

para producir una mezcla trabajable. La química tradicional del HRWR, tal como condensados de naftaleno sulfonato formaldehído retardará potencialmente el fraguado en dosis tan altas, y con ello inhibe el desarrollo de la alta resistencia inicial necesaria para despojar la pieza del molde.

- 5 Típicamente, el desarrollo de resistencia inicial se refiere a las resistencias a la compresión que se alcanzan en 12 - 18 horas después de la colocación de la composición de cemento no fraguada en el molde.

10 Para lograr un nivel rápido de desarrollo de resistencia en la formación de piezas de cemento premoldeado sin una fuente externa de calor, no serían exitosos compuestos químicos dispersantes tradicionales debido a su excesivo efecto retardante en la hidratación del cemento.

En aplicaciones de premoldeados, la relación del agua con respecto al cemento está típicamente por encima de aproximadamente 0,2 pero aproximadamente menor o igual a 0,45.

- 15 Se proporciona un proceso para la elaboración de piezas de cemento moldeadas en el sitio y premoldeadas. El método comprende la mezcla de una composición de cemento que comprende cemento hidráulico, tal como cemento Portland, y los copolímeros no iónicos descritos anteriormente con agua, y opcionalmente un agregado grueso, agregado fino, fibras sintéticas estructurales, u otros aditivos, tales como aditivos para controlar la contracción y/o reacción álcali-sílice, formando luego la pieza a partir de la mezcla. La formación puede hacerse a través de cualquier método convencional, incluyendo la colocación de la mezcla en un molde para fraguado o curado y quitando el molde.

25 Las piezas de cemento premoldeadas o los artículos formados mediante el procedimiento anterior se pueden utilizar en cualquier aplicación pero son útiles para aplicaciones arquitectónicas, estructurales y no estructurales. Como ejemplos, pero no a modo de limitación, los artículos premoldeados pueden ser formados como paneles de pared, vigas, columnas, tubos, pozos de registro (paredes inclinadas), segmentos, placas premoldeadas, alcantarillas de cajón, pontones, Ts dobles, tubos en U, muros de contención de tipo L, vigas, vigas transversales, partes de carreteras o de puentes y diversos bloques o similares. Sin embargo, los artículos premoldeados de hormigón no se limitan a estos ejemplos específicos.

30 Composiciones de cemento de mezcla lista y con alto contenido de relleno:

35 Como se usa en este documento, el término "mezcla lista" se refiere a una composición de cemento que es un lote de mezcla o "por lotes" para ser suministrada desde una planta central en lugar de ser mezclada en el sitio de trabajo. Típicamente, mezcla lista de hormigón es una confeccionada a la medida de acuerdo a las especificaciones de un proyecto de construcción particular y entregada idealmente en la operabilidad requerida en "camiones de hormigón de mezcla lista".

40 Con los años, el uso de materiales de relleno y/o puzolánicos como reemplazo parcial del cemento Portland en el hormigón se ha convertido en una alternativa cada vez más atractiva para el cemento portland solo. El deseo de aumentar el uso de rellenos inertes y/o cenizas volátiles, escoria de alto horno y cemento puzolánico natural en mezclas de hormigón se puede atribuir a varios factores. Estos incluyen la escasez de cemento, las ventajas económicas de la sustitución del cemento Portland, las mejoras en la permeabilidad del producto de hormigón, y calentamientos más bajos de hidratación.

45 A pesar de las ventajas de coste y rendimiento de la utilización de materiales inertes o puzolánicos como sustitutos parciales del cemento Portland en el hormigón, existen limitaciones prácticas para la cantidad en la que pueden ser utilizados en la mezcla de cemento. El uso de estos materiales en mayores cantidades, tal como por encima de aproximadamente 10 por ciento en peso con base en el peso del cemento Portland, puede dar como resultado un tiempo de fraguado retrasado del hormigón de hasta varias horas, y quizás más dependiendo de la temperatura ambiente. Esta incompatibilidad impone un gravamen de mayores costes y de tiempo para el usuario final, lo cual es inaceptable.

50 Si bien se conoce el uso de aceleradores de tiempo de fraguado en mezclas de hormigón, estas mezclas de aceleradores han sido problemáticas, particularmente cuando se utilizan con mezclas reductoras de agua, de manera que el tiempo de fraguado no se puede disminuir hasta un nivel aceptable. El uso de aceleradores con reductores de agua, tales como condensados de formaldehído naftaleno sulfonato, lignina y ligninas sustituidas, condensados de formaldehído de melamina sulfonada y similares, ha sido ineficaz para producir un reemplazo aceptable puzolánico o con alto contenido de relleno que contiene una mezcla de cemento hidráulico a base de cemento hidráulico con características de fraguado normales y un hormigón resultante aceptable.

60 Los copolímeros no iónicos en cuestión en combinación con un dispersante tradicional o un dispersante de policarboxilato convencional en composiciones de cemento exhiben retención de la operabilidad superior sin retraso, minimizan la necesidad de ajustar el asentamiento durante la producción y en el lugar de trabajo, minimizan los requisitos sobre el diseño de la mezcla, reducen la redosificación de los reductores de agua de alto rango en el sitio de trabajo, y proporcionar una alta capacidad de flujo y una mayor estabilidad y durabilidad.

El asentamiento es una medida de la consistencia del hormigón, y es una forma sencilla de garantizar la uniformidad del hormigón en el sitio. Para determinar el asentamiento, se llena un cono de asentamiento de tamaño estándar con hormigón fresco. Después se retira el cono, y el "asentamiento" es la diferencia medida entre la altura del cono y el hormigón colapsado inmediatamente después de la remoción del cono de asentamiento.

### Ejemplos

Las formas de realización específicas de copolímeros no iónicos se ensayaron de acuerdo con los ejemplos expuestos a continuación, y se compararon con los dispersantes tradicionales y dispersantes de policarboxilato convencionales. Los dispersantes de policarboxilato convencionales típicamente comprenden copolímeros de ácido carboxílico, ésteres derivados de ácidos carboxílicos, y/o éteres derivados de alqueno. Los derivados, o las cadenas laterales, son generalmente largas (aproximadamente superior a 500 MW) y generalmente no son fácilmente hidrolizables de la cadena principal del polímero en composiciones de cemento.

### Ejemplo de síntesis del Copolímero A

Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 138 g de agua y 182 g de vinilo-PEG 1100 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 12 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 4 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.

Se añadió una porción (59,63 g) de una segunda solución previamente preparada, (solución B), que consiste de 228,17 g de agua y 79,22 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98,5%) al matraz reactor gota a gota durante un período de 10 minutos mientras se agita moderadamente. Se midió un pH de 6,5 para la solución resultante en el reactor. A la solución restante B se le añadió 2,28 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,76 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución, (solución C) que contiene 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 31 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  en varios mililitros de agua y 2,01 g de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 30 minutos utilizando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla siguiente. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 4,5 g / h durante un período de 30 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 75 g / h durante un período adicional de 6 minutos. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 6,5 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. El pH de la solución de polímero después de la adición de la solución C fue de 7,1 y se añadieron 0,24 g de solución de ácido sulfúrico al 25% para ajustar el pH en 7. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 97,7%, un peso molecular promedio en peso de 37.300 g / mol, un PDI de 1,91, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 38,9%.

Tabla A de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
g/h	728	808	843	808	728	594	488	390	301	186	115	0

### Ejemplo de síntesis del Copolímero B

Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 267 g de agua y 330,9 g de vinilo-PEG 1100 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 3 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.

Se añadió una porción (20,5 g) de una segunda solución previamente preparada, (solución B), que consiste de 152,11 g de agua y 52,82 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98,5%) al matraz reactor gota a gota durante un período de 10 minutos mientras se agita moderadamente. Se midió un pH de 6,8 para la solución resultante en el reactor. A la solución restante B se le añadió 2,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,52 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución, (solución C) que contiene 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 21 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  que se disolvió en varios mililitros de agua y 1,34 g de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 30 minutos utilizando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla siguiente. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 1,54 g / h durante un período de 30 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 50 g / h durante un período adicional de 10 minutos. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 6,8 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. El pH de la solución de polímero después de la adición de la solución C fue de 7,1 y se añadieron 0,2 g de solución de ácido sulfúrico al 25% para

ajustar el pH en 7. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 91%, un peso molecular promedio en peso de 37.000 g / mol, un PDI de 1,47, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 46,8%.

5

Tabla B de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
g/h	549	609	635	609	549	448	368	294	227	140	87	0

**Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 3, 4 y 5**

10 Las composiciones de la muestra de cemento adecuadas para uso en aplicaciones de premoldeados fueron preparadas mediante la introducción primero de una mezcla que afecta el asentamiento y antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 1 más abajo. Se añadieron la piedra, el cemento y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 1, y se mezcló la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración del análisis aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla en el lapso de cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los ciclos de mezcla de 20 minutos, seguidos por ciclos de análisis de cinco minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 1. La composición del Ejemplo 1 incluía Copolímero A que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B en una relación molar de 4:1, aquella del Ejemplo 2 incluía Copolímero B que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C en una relación molar de 4:1, aquella del Ejemplo Comparativo 3 no contenía mezcla que afecta el asentamiento o antiespumante, y las composiciones de los Ejemplos Comparativos 4 y 5 incluyen dispersantes de policarboxilato convencionales.

25 El asentamiento de las composiciones de ensayo se determinó mediante la colocación de un cono sobre una superficie plana, llenando el cono con la composición de cemento, y removiendo el cono, como se describe en la norma ASTM C143. La composición fluiría entonces, y la altura desplazada (asentamiento) del montículo resultante de la composición de cemento, así como el diámetro (flujo de asentamiento) de la base del montículo, se midieron en pulgadas.

30 La operabilidad de cada composición de cemento, tal como se representa mediante su asentamiento, se determinó de acuerdo con la norma ASTM C143, reportada en la Tabla 1, a continuación. También se midió el diámetro de asentamiento, o el diámetro de la base del hormigón asentado, de cada composición, así como el contenido de aire (ASTM C231), reportado en la Tabla 1. Como se muestra en la Tabla 1 y las Figs. 1 y 2, los Copolímeros A y B usado en los Ejemplos 1 y 2 tenían mediciones de asentamiento inicial comparables a la composición de control sin aditivos del Ejemplo Comparativo 3, sin embargo, se incrementó la operabilidad y se mantuvo en el tiempo. En contraste, los dispersantes de policarboxilato convencionales utilizados en los Ejemplos Comparativos 4 y 5, desarrollaron máxima operabilidad rápidamente, y tendieron a perder operabilidad en el tiempo. A este respecto, los Copolímeros A y B demostraron características de rendimiento opuestas a aquellas de los dispersantes convencionales.

40

Tabla 1 (Figs. 1 y 2)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Mezcla	Copolímero A	Copolímero B	Ninguno	Policarboxilato convencional	Policarboxilato convencional
Dosis (% en peso de cemento)	0,16	0,16	--	0,1	0,1
Antiespumante	TBP	TBP	Ninguno	TBP	TBP
Dosis (% en peso de cemento)	0,004	0,004	--	0,004	0,004
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )*	644	644	645	648	645
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1310	1310	1312	1318	1311

(continuación)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Mezcla	Copolímero A	Copolímero B	Ninguno	Policarboxilato convencional	Policarboxilato convencional
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1863	1863	1866	1874	1865
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	271	271	272	273	271
Agua/Cemento	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Arena/Agregado	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
Asentamiento (pulgadas)					
5 Min	4,50	5,00	4,00	9,25	8,75
30 Min	8,50	7,75	3,50	9,75	8,25
55 Min	8,25	8,00	3,25	8,25	8,25
80 Min	8,25	7,00	2,50	7,50	7,50
Asentamiento Diámetro (pulgadas)					
5 Min	--	--	--	22,00	13,50
30 Min	13,25	11,25	--	23,00	13,25
55 Min	14,00	12,25	--	14,00	13,25
80 Min	13,25	9,75	--	10,75	--
Contenido de aire (%)					
5 Min	2,5	2,5	2,3	1,9	2,4
80 Min	2,4	2,7	2,3	2,4	2,4
Contenido gravimétrico inicial de aire (%)	2,5	2,5	2,4	2,1	2,1

\* 1 libra/yd<sup>3</sup> = 0,593276 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplos 6 y 7 y el Ejemplo Comparativo 8**

5 Se prepararon composiciones de cemento de muestra introduciendo en primer lugar la mezcla y el antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 2 a continuación. Se añadieron la piedra, el cemento y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 2, y se mezcló la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración del análisis aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla en el lapso de cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los  
 10 ciclos de mezcla de 20 minutos, seguidos por ciclos de análisis de cinco minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 2. La composición del Ejemplo 6 incluía Copolímero B, que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C, aquella del Ejemplo 7 incluía Copolímero A que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B, y aquella del Ejemplo Comparativo 8 incluía un dispersante de policarboxilato  
 15 convencional.

La operabilidad de cada composición de cemento, tal como se representa mediante su asentamiento, se determinó de acuerdo con la norma ASTM C143, reportada en la Tabla 2, a continuación. Se determinaron también el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y la resistencia a la compresión (ASTM C39) de cada  
 20 composición y se reportan en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2 y la Fig. 3, los Copolímeros A y B utilizados en los Ejemplos 6 y 7 produjeron características opuestas de rendimiento de operabilidad con el tiempo en comparación con el dispersante de policarboxilato utilizado en el Ejemplo Comparativo 8, sin sacrificar el contenido de aire, el tiempo de fraguado, o la resistencia a la compresión. El dispersante de policarboxilato convencional produjo máxima operabilidad del hormigón rápidamente, que se había perdido con el tiempo. Por el contrario, los  
 25 Copolímeros A y B produjeron baja operabilidad inicial y máxima operabilidad después de 55 minutos. No se afectó el asentamiento inicial por la adición de los copolímeros no iónicos, pero el uso de los copolímeros no iónicos, en comparación con el dispersante de policarboxilato mejoró la retención del asentamiento, mientras que el asentamiento exhibido por la mezcla que contenía el dispersante de policarboxilato fue inicialmente alto pero disminuyó en forma constante.  
 30

Tabla 2 (Figura 3)

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. Comp. 8
Mezcla	Copolímero B	Copolímero A	Policarboxilato convencional
Dosis (% en peso de cemento)	0,1	0,1	0,1
Antiespumante	TBP	TBP	TBP
Dosis (% en peso de cemento)	0,003	0,003	0,003

(continuación)

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. Comp. 8
Mezcla	Copolímero B	Copolímero A	Policarboxilato convencional
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	565	565	566
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1356	1356	1359
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1309	1309	1312
Piedra 2 (libras/yd <sup>3</sup> )	562	562	563
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	280	280	281
Agua/Cemento	0.50	0.50	0.50
Arena/Agregado	0.44	0.44	0.44
Asentamiento (pulgadas)			
5 Min	3.00	3.50	8.50
30 Min	5.50	7.50	7.75
55 Min	7.25	6.75	5.75
80 Min	5.25	4.00	3.50
Contenido de aire (%)			
5 Min	1.9	1.9	1.7
80 Min	1.8	1.9	1.8
Contenido gravimétrico inicial de aire (%)	2.0	1.9	0.8
Fraguado Inicial (h)	4.2	4.1	4.1
Fraguado Final	5.8	5.6	5.6
Resistencias a la compresión (psi)			
1 Día	2020	2000	2120
6 Días	4850	4760	4880
28 Días	6280	6180	6240

**Ejemplo de síntesis del Copolímero C**

- 5 Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 100 g de agua y 60,67 g de vinilo-PEG 1100 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 0,28 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.
- 10 Se preparó una segunda solución (solución B), que consiste de 152,11 g de agua y 52,82 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98,5%). A la solución B se le añadió 1,74 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se preparó una tercera solución, (solución C) que contiene 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 21 mg de FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O que se disolvió en varios mililitros de agua y 1,34 g de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 30 minutos utilizando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla siguiente. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 1,54 g / h durante un período de 30 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 50 g / h durante un período adicional de 10 minutos. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 5,9 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. El pH de la solución de polímero después de la adición de la solución C fue de 5,9 y aumentó hasta 6,8 después de la destrucción de las cantidades restantes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 92,5%, un peso molecular promedio en peso de 28.300 g / mol, un PDI de 1,68, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 28,3%.

25

Tabla C de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
g/h	606	673	702	673	606	495	407	325	251	155	96	0

**Ejemplo de síntesis del Copolímero D (comparativo)**

- 30 Un reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, agitador, medidor de pH y condensador de reflujo, se cargó con 410 g de agua y 350 g de vinilo-PEG 3000 fundido. Se ajustó la temperatura en el reactor se ajustó a 13 °C. Se añadieron 0,5 g de una solución de FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O al 2% y 124 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98%), seguido por la adición de 3,4 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA) y 4 g de ácido ascórbico. El pH resultante fue de 5,5. Después 2 min de mezcla, se añadieron 1,2 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%). Se observó poco después un aumento de la

temperatura, alcanzando un máximo de 45 °C en el minuto 3, mientras que el pH se redujo hasta 4,7. Después de 5 min más se ajustó el pH de la solución a pH = 6,5 con 7 g de NaOH (20%). Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento de 92,5%, un peso molecular promedio en peso de 28.300 g / mol, un PDI de 1,68, determinado mediante SEC y un contenido de sólidos del 53%.

5

#### Ejemplo de síntesis del Copolímero E

Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 320 g de agua y 320 g de vinilo-PEG 5800 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 3,4 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.

10

15

20

25

30

Se añadió una porción (19,88 g) de una segunda solución preparada previamente (solución B), que consiste de 75,78 g de agua y 26,68 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98,5%) al matraz del reactor gota a gota durante un período de 10 minutos con agitación moderada. Se midió un pH de 6,5 para la solución resultante en el reactor. A la solución B restante se le añadieron 2,7 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,9 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución, (solución C) que contenía 1,5 g de sulfonato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 11 mg de FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O en varios mililitros de agua y 2,0 g de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 22 minutos. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 1,5 g / h durante un período de 22 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 50 g / h durante un período adicional de 22 minutos usando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla a continuación. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 6,4 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. Se midió un pH de 6,4 para la solución de polímero después de completar la adición de la solución C. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 86,2%, un peso molecular promedio en peso de 37.500 g / mol, un PDI de 1,3, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 45,2%.

Tabla E de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22
g/h	270	313	342	313	261	218	173	124	85	0

#### Ejemplo de síntesis del Copolímero F (Comparativo)

35

40

Un reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, agitador, medidor de pH y condensador de reflujo, se cargó con 500 g de agua y 350 g de vinilo-PEG 5800 fundido. Se ajustó la temperatura en el reactor se ajustó a 13 °C. Se añadieron 0,5 g de una solución de FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O al 2% y 85,7 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98%), seguido por la adición de 2,2 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA) y 2 g de ácido ascórbico. El pH resultante fue de 5,5. Después 2 min de mezcla, se añadieron 0,6 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%). Se observó poco después un aumento de la temperatura, alcanzando un máximo de 32 °C en el minuto 3, mientras que el pH se redujo hasta 5,1. Después de 5 min adicionales se ajustó el pH de la solución a pH = 6,5 con 5 g de NaOH (20%). Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento de 92,5%, un peso molecular promedio en peso de 528.500 g / mol, un PDI de 1,52, determinado mediante SEC y un contenido de sólidos del 45,8%.

45

50

55

60

#### Ejemplos 8-13 y Ejemplo Comparativo 14

Las composiciones de cemento de la muestra se prepararon combinando primero el agua y el polímero en las cantidades que figuran en la Tabla 3, a continuación. Se tomó y analizó una muestra de la solución acuosa para determinar la concentración inicial de polímero. Se añadió cemento a cada solución de prueba en la cantidad que aparece en la Tabla 3, y se combinaron luego las mezclas a 700 rpm para formar una pasta. A continuación se removió una pequeña porción de la pasta, se filtró a presión para aislar la fase líquida presente en la pasta, y se determinó la concentración de polímero en la solución del filtrado. Se retornó la muestra original de pasta al mezclador y se repitió el proceso para proporcionar los datos reportados en la Tabla 3 a continuación. Como se muestra en la Tabla 3, la composición del Ejemplo 8 incluía al Copolímero A descrito anteriormente, aquel del Ejemplo 9 incluía al Copolímero C que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B en una proporción de 8:01, aquel del Ejemplo 10 incluía el Copolímero B también descrito anteriormente, aquel del Ejemplo 11 incluía al Copolímero D que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C en una proporción de 9:1, aquel del Ejemplo 12 incluía Copolímero E que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C en una proporción de 4:1, aquel del Ejemplo 13 incluía Copolímero F que tiene residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C en una proporción de 12:1, y aquel del Ejemplo Comparativo 14 incluía un dispersante de policarboxilato convencional.

Como se muestra en la Tabla 3 y la Fig. 4, los copolímeros descritos en el presente documento son adsorbidos sobre las partículas de cemento más lentamente que el dispersante de policarboxilato convencional, proporcionando afinidad inicial baja y efecto dispersante, pero incrementando ambos después de la hidrólisis del Componentes A para permanecer activos durante un período de tiempo más largo, y extendiendo así la operabilidad de las composiciones de cemento a las que se añaden.

5

Tabla 3 (Fig. 4)

Mezcla	Ej. 8 Copolímero A	Ej. 9 Copolímero C	Ej. 10 Copolímero B	Ej. 11 * Copolímero D	Ej. 12 Copolímero E	Ej. 13 * Copolímero F	Ej. Comp. 14 Policarboxilato convencional
Dosis (% de cemento)	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,10%
Cemento (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Agua (g)	400	400	400	400	400	400	400
Agua/Cemento	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Adsorción de polímero (%)							
5 Min	26,0	33,6	2,4	35,0	-3,9	3,8	92,0
30 Min	47,0	82,3	27,9	75,1	2,6	61,0	96,3
55 Min	70,4	97,7	42,9	92,6	13,2	82,6	97,4
80 Min	76,7	99,8	51,7	97,4	27,3	88,3	97,9
Polímero adsorbido (mg/kg de cemento)							
5 Min	260	336	24	351	0	38	919
30 Min	470	822	279	752	26	609	962
55 Min	704	976	429	928	132	825	973
Polímero adsorbido (mg/kg de cemento)							
80 Min	767	997	516	976	273	882	978
* Comparativo							

**Ejemplos 15 y 16**

10

Las tasas de hidrólisis de los copolímeros en cuestión a temperatura ambiente se pusieron a prueba mediante la combinación primero de hidróxido de sodio y agua, añadiendo a continuación el copolímero objetivo. Se extrajeron las muestras de las mezclas en los tiempos enlistados en la Tabla 4, a continuación, y se probaron para determinar el porcentaje de hidrólisis de los copolímeros en cuestión, como se reporta en la Tabla 4. El copolímero del Ejemplo 15 incluía acrilato de hidroxietilo como el residuo del Componente A hidrolizable como se describe en el presente documento, mientras que el del Ejemplo 16 incluía acrilato de hidroxipropilo como el residuo del Componente A hidrolizable como se describe en el presente documento. Ambos copolímeros contenían residuos del Componente B no hidrolizables.

15

20

Como se muestra en la Tabla 4 y la Fig. 5, las tasas de hidrólisis de los dos copolímeros difieren. Estos datos demuestran que las tasas de hidrólisis se pueden controlar mediante el uso de diferentes componentes hidrolizables en diversas formas de realización de los copolímeros en cuestión, y aún más mediante la mezcla de diferentes formas de realización de los copolímeros en cuestión. Mediante el control de la tasa de hidrólisis, la operabilidad de las composiciones de cemento a las que se añaden los copolímeros puede ser controlada con precisión.

25

Tabla 4 (Fig. 5)

	Ej. 15	Ej. 16
Tiempo transcurrido (min)	% de hidrólisis	% de hidrólisis
0	0	0
5	15.4	11.3
30	40.3	33.2
55	47.1	38.7
80	50.1	40.4
240	60.3	55.2

**Ejemplos 17, 18 y 19 y Ejemplo Comparativo 20**

30

Las composiciones de cemento de la muestra se prepararon introduciendo en primer lugar el aditivo y el antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 5 a continuación. Se añadieron la

5 piedra, el cemento, las cenizas volantes, y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 5, y se combinó la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración de la prueba aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla en un lapso de cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los ciclos de mezcla de 20 minutos, seguido por ciclos de prueba de minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 5. Las composiciones de los Ejemplos 17 a 19 incluyen diferentes relaciones de una combinación del Copolímero B y un dispersante tradicional que reduce el contenido de agua del lignosulfonato, mientras que la del Ejemplo Comparativo 20 incluía sólo el dispersante de lignosulfonato.

10 La operabilidad de cada composición de cemento, tal como se representa por su asentamiento, se determinó de acuerdo con la norma ASTM C143, reportada en la Tabla 5, a continuación. Se determinaron también el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y la resistencia a la compresión (ASTM C39) de cada composición y se reportan en la Tabla 5. Como se muestra en la Tabla 5 y la Fig. 6, una combinación de copolímeros de B y un dispersante de lignosulfonato, tal como se utiliza en los Ejemplos 17 a 19, mantiene la operabilidad de las composiciones de cemento durante más tiempo que el dispersante de lignosulfonato utilizado en el Ejemplo Comparativo 20, sin sacrificar el contenido de aire, el tiempo de fraguado, o la resistencia a la compresión. Además, como se muestra por medio del aumento de la operabilidad del Ejemplo 19 en comparación con los Ejemplos 17 y 18, un aumento en la cantidad de Copolímero B se comporta mejor que menores cantidades de Copolímero B para aumentar la retención de asentamiento.

20 Tabla 5 (Fig. 6)

	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. Comp. 20
Dosis (% de cemento + FA)	0,004	0,004	0,004	0,004
Antiespumante	TBP	TBP	TBP	TBP
	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. Comp. 20
Dosis (% de cemento + FA)	0,025	0,05	0,1	---
Mezcla	Copolímero B	Copolímero B	Copolímero B	---
Dosis (% de cemento + FA)	0,25	0,25	0,25	0,25
Mezcla	Lignosulfonato	Lignosulfonato	Lignosulfonato	Lignosulfonato
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	474	473	474	474
Ceniza volátil (FA) (libras/yd <sup>3</sup> )	109	109	109	109
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1397	1394	1395	1397
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1825	1821	1823	1825
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	277	276	277	277
Agua/Cemento	0,47	0,47	0,47	0,47
Arena/Agregado	0,45	0,45	0,45	0,45
Asentamiento (pulgadas)				
5 Min	8,00	8,00	8,75	7,75
30 Min	5,50	6,75	8,25	4,50
55 Min	4,50	5,75	7,50	3,50
80 Min	3,25	3,50	6,50	3,00
Contenido de aire (%)				
5 Min	1,8	2,0	1,9	1,8
80 Min	1,6	1,7	1,7	1,5
Aire gravimétrico (%)				
Inicial	1,5	1,6	1,6	1,5
Fraguado Inicial (h)	6,5	6,8	7,6	6,2
Fraguado Final (h)	8,2	8,4	9,1	7,9
Resistencias a la compresión (psi)				
1 Día	1710	1680	1540	1630
7 Días	4260	4180	4340	4410
28 Días	6060	5910	6050	6160

**Ejemplo de síntesis del Copolímero G**

25 Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 55 g de agua y 99,3 g de vinilo-PEG 500 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 0,3 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.

30 Se añadió una porción (89,45 g) de una segunda solución preparada previamente (solución B), que consiste de 272,8 g de agua y 96,06 g de acrilato de hidroxietilo (HEA, 98,5%) al matraz del reactor gota a gota durante un período de 10 minutos con agitación moderada. Se midió un pH de 6,4 para la solución resultante en el reactor. A la

solución B restante se le añadieron 1,65 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,89 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución, (solución C) que contenía 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 19 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  en varios mililitros de agua y 1,23 g de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 30 minutos usando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla continuación. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 4,5 g / h durante un período de 30 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 100 g / h durante un período adicional de 11 minutos. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 6,4 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. Se midió un pH de 6,7 para la solución de polímero después de completar la adición de la solución C. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 97,4%, un peso molecular promedio en peso de 42.100 g / mol, un PDI de 2,31, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 35,2%.

Tabla G de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
g/h	816	906	945	906	816	667	548	438	338	209	129	0

**Ejemplos 21, 22 y 23, y Ejemplo Comparativo 24**

Las composiciones de cemento de la muestra adecuadas para su uso en aplicaciones de premoldeado se prepararon mediante la mezcla de la piedra, el cemento, la arena y el agua, en las cantidades indicadas en la Tabla 6, a continuación, durante cinco minutos a 20 rpm. Después del primer minuto de la mezcla, se añadió la mezcla de naftaleno sulfonato en la cantidad mostrada en la Tabla 6. Se determinaron luego el asentamiento y el contenido de aire inicial, durante la parte inicial del período de ensayo de cinco minutos, como se reporta en la Tabla 6. Se añadió luego la segunda mezcla que afecta el asentamiento, si está presente, a la composición en las cantidades mostradas en la Tabla 6, y se reanudó la mezcla durante 20 minutos a cuatro rpm. Se determinó de nuevo el asentamiento, como se reporta en la Tabla 6. Se repitió de nuevo este proceso para compilar los datos reportados en la Tabla 6. La composición del Ejemplo 21 incluía el Copolímero B discutido anteriormente, aquella del Ejemplo 22 incluía el Copolímero A discutido anteriormente, aquella del Ejemplo 23 incluía el Copolímero G que tiene los residuos de acrilato de hidroxietilo del Componente A y los residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B en una relación molar de 4:1, y aquella del Ejemplo Comparativo 24 no incluía una mezcla que afectara el asentamiento.

La operabilidad de cada composición de cemento, como la representada por su asentamiento, se determinó de acuerdo con la norma ASTM C143, reportado en la Tabla 6, a continuación. También se determinaron el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y la resistencia a la compresión (norma ASTM C39) de cada composición, reportado en la Tabla 6. Como se muestra en la Tabla 6 y la Fig. 7, los copolímeros no iónicos en cuestión, cuando se utilizan en combinación con una mezcla tradicional de naftaleno sulfonato reductora de agua, extendió la operabilidad de la composición de cemento mucho más efectivamente que el naftaleno sulfonato solo. Debido a una ligera incompatibilidad entre sulfonatos de naftaleno y los copolímeros no iónicos, se retrasó la adición de los copolímeros hasta que el reductor de agua tradicional había sido mezclado en la composición de cemento durante aproximadamente 10 minutos.

Tabla 6 (Fig. 7)

	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. Comp. 24
Dosis (% de cemento)	0,004	0,004	0,004	0,004
Antiespumante	TBP	TBP	TBP	TBP
Dosis (% de cemento)	0.20	0.20	0.20	--
Mezcla	Polímero B	Copolímero A	Copolímero G	--
Dosis (% de cemento)	0.55	0.55	0.55	0.55
Mezcla	Naftaleno sulfonato	Naftaleno sulfonato	Naftaleno sulfonato	Naftaleno sulfonato
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	672	672	672	656
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1294	1293	1294	1262
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1910	1908	1910	1863
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	247	247	247	275
Agua/Cemento	0,37	0,37	0,37	0,42
Arena/Agregado	0,42	0,42	0,42	0,42
Asentamiento (pulgadas)				
5 Min	7,25	7,00	8,50	8,00

(continuación)

	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. Comp. 24
30 Min	7,75	7,00	8,00	3,00
55 Min	4,50	5,00	5,50	2,50
Pérdida total de asentamiento	2,75	2,00	3,00	5,50
Contenido de aire (%)				
5 Min	2,6	2,7	2,6	3,0
80 Min	2,4	2,4	2,6	2,4
Aire gravimétrico (%)				
Inicial	1,9	1,9	2,1	1,7
Fraguado Inicial (h)	5,7	5,9	6,6	4,9
Fraguado Final (h)	7,0	7,3	7,9	6,0
Resistencias a la compresión (psi)				
1 Día	2800	2970	2630	2870
7 Días	6230	6300	5690	6240
28 Días	7770	7910	7670	7710

**Ejemplo de síntesis del Copolímero H**

- 5 Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 267 g de agua y 330,9 g de vinilo-PEG 3000 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 2,5 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.
- 10 Se añadió una porción (44,95 g) de una segunda solución preparada previamente (solución B), que consiste de 169,86 g de agua y 59,81 g de acrilato de hidroxipropilo (HPA, 96%) al matraz del reactor gota a gota durante un período de 10 minutos con agitación moderada. Se midió un pH de 6,5 para la solución resultante en el reactor. A la solución B restante se le añadieron 2,28 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,76 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución,
- 15 (solución C) que contenía 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 21 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  en varios mililitros de agua y 1,34 g de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 30 minutos usando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla continuación. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 1,5 g / h durante un período de 30 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 50 g / h durante un período adicional de
- 20 10 minutos. Durante el período de dosificación de 30 minutos de la solución B, se mantuvo el pH en el reactor en 6,5 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. Se midió un pH de 6,5 para la solución de polímero después de completar la adición de la solución C. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 93,3%, un peso molecular promedio en peso de 51.500 g / mol, un PDI de 1,67, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 46,1%.
- 25

Tabla H de Rampa

t (min)	0	2	4	8	10	12	14	16	18	22	26	30
g/h	545	605	631	605	545	445	366	292	226	140	86	0

**Ejemplo de síntesis del Copolímero J**

- 30 Se cargó un matraz reactor de vidrio equipado con múltiples bocas, un agitador mecánico, un pH-metro y un equipo de dosificación (por ejemplo, bomba de jeringa) con 138 g de agua y 182 g de vinilo-PEG 1100 fundido (solución A). Se ajustó la temperatura en el reactor a 13 °C y se ajustó el pH aproximadamente en 7 mediante la adición de 3,75 g de solución de ácido sulfúrico al 25%.
- 35 Se añadió una porción (67,42 g) de una segunda solución previamente preparada, (solución B), que consiste de 254,79 g de agua y 89,72 g de acrilato de hidroxipropilo (HPA, 96%) al matraz reactor gota a gota durante un período de 10 minutos mientras se agita moderadamente. Se midió un pH de 6,5 para la solución resultante en el reactor. A la solución restante B se le añadió 2,46 g de ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA). Se añadió una cantidad adicional de 0,82 g de 3-MPA al reactor poco antes del inicio de la polimerización. Se preparó una tercera solución, (solución C) que contiene 1,5 g de sulfinato de hidroximetano de sodio dihidratado en 48,5 g de agua. Se inició la polimerización mediante la adición de 31 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  en varios mililitros de agua y 2,01 g de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) al matraz de reacción. Simultáneamente, se inició la dosificación de la solución B y C en el matraz de polimerización. Se dosificó la solución B durante un período de 90 minutos utilizando diferentes velocidades de adición como se describe en la tabla siguiente. Se dosificó la solución C a una velocidad constante de 4,0 g / h durante un período de 90 min seguido por una velocidad de dosificación más alta de 40 g / h durante un período adicional de 37 minutos. Durante el período de dosificación de 90 minutos de la solución B, se mantuvo el
- 40
- 45

pH en el reactor en 6,5 mediante la adición de solución acuosa de NaOH al 20%. Se midió un pH de 6,6 para la solución del polímero después de completar la adición de la solución C. Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero de poliéter-poliéster con un rendimiento del 94,7%, un peso molecular promedio en peso de 32.700 g / mol, un PDI de 2,13, como el determinado mediante SEC y un contenido de sólidos de 38,6%.

5

Tabla J de Rampa

t (min)	0	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90
g/h	246	280	295	280	244	185	127	85	59	49	0

**Ejemplos 25 - 28 y Ejemplo Comparativo 29**

10 Se prepararon composiciones de cemento de la muestra por medio de la introducción primero de las mezclas y el antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 7 a continuación. Se añadieron la piedra, el cemento y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 7, y se combinó la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración de la prueba aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla dentro de los cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los ciclos de mezcla de 20 minutos seguidos por los ciclos de prueba de cinco minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 7. Todas las composiciones de cemento de la muestra incluían un dispersante de éter policarboxilato convencional en las cantidades mostradas en la Tabla 7. Las composiciones de cemento de la muestra de los Ejemplos 25 a 28 también incluían los siguientes copolímeros no iónicos, respectivamente: Copolímero B descrito anteriormente, Copolímero de H que tienen residuos de acrilato de hidroxipropilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C en una relación molar de 4:1, Copolímero A descrito anteriormente, y Copolímero J que tiene residuos de acrilato de hidroxipropilo del Componente A y residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B en una relación molar de 4:1.

25 Se determinó la operabilidad de cada composición de cemento, tal como se representa por su asentamiento, de acuerdo con la norma ASTM C143, reportado en la Tabla 7, a continuación. Se determinaron también el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y resistencia a la compresión (ASTM C39) de cada composición, reportados en la Tabla 7. Como se muestra en la Tabla 7 y la Fig. 8, los copolímeros en cuestión tal como se describe en el presente documento, cuando se combinan con dispersantes de éter de policarboxilato convencionales, extienden la operabilidad de la composición mucho más efectivamente que el dispersante de éter de policarboxilato convencional solo, independientemente de si estaba presente la fracción de acrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo (aunque aparentemente hidrolizan a diferentes velocidades), mientras aumenta la resistencia a la compresión del producto final y no cambia significativamente el tiempo de fraguado y el contenido de aire.

35

Tabla 7 (Fig. 8)

	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. Comp. 29
Dosis (% de cemento)	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Antiespumante	TBP	TBP	TBP	TBP	TBP
Dosis (% de cemento)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,115
Mezcla	PCE	PCE	PCE	PCE	PCE
	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. Comp. 29
Dosis (% de cemento)	0.1	0.1	0.1	0.1	
Mezcla	Copolímero B	Copolímero H	Copolímero A	Copolímero J	
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	567	547	567	547	561
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1430	1379	1431	1381	1415
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1847	1782	1849	1784	1829
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	271	262	272	262	269
Agua/Cemento	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Arena/Agregado	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Asentamiento (pulgadas)					
5 Min	9,50	9,50	9,50	9,50	9,75
30 Min	9,25	8,50	9,75	7,75	6,00
55 Min	8,75	7,75	8,25	6,00	2,75
80 Min	7,00	6,00	5,50	3,25	2,00
Pérdida total de asentamiento	2,50	3,50	4,00	6,25	7,75
Contenido de aire (%)					
5 Min	1,5	5,0	1,4	4,9	2,5
80 Min	2,2	2,5	1,8	2,1	2,3
Aire gravimétrico (%)					
Inicial	2,7	5,6	1,4	5,3	2,7
Fraguado Inicial (h)	4,8	4,6	4,8	4,7	4,3

(continuación)

	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. Comp. 29
Fraguado Final (h)	6,1	5,9	6,0	5,8	5,7
Resistencias a la compresión (psi)					
1 Día	2730	2740	2860	2680	2510
7 Días	5440	5630	5850	5570	5310
28 Días	6780	6780	7060	6830	6480

**Ejemplos 30 y 31 y Ejemplo Comparativo 32**

5 Se prepararon composiciones de cemento de la muestra adecuadas para uso en aplicaciones de pre-moldeamiento por medio de la introducción primero de las mezclas y el antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 8 a continuación. Se añadieron la piedra, el cemento y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 8, y se mezcló la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración de la prueba aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla dentro de los cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los ciclos de mezcla de 20 minutos seguidos por los ciclos de prueba de cinco minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 5. Los Ejemplos 30 y 31 incluían diferentes relaciones de una combinación del Copolímero B descrita anteriormente, y un dispersante de éter de policarboxilato convencional, mientras que el Ejemplo Comparativo 32 incluía sólo un dispersante de éter de policarboxilato convencional.

15 Se determinó la operabilidad de cada composición de cemento, tal como la representada por su asentamiento, de acuerdo con la norma ASTM C143, reportado en la Tabla 8, a continuación. Se determinaron también el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y la resistencia a la compresión (ASTM C39) de cada composición y se reportan en la Tabla 8. Como se muestra en la Tabla 8 y la Fig. 9, una combinación de Copolímero B y un dispersante de éter de policarboxilato convencional, tal como se utiliza en los Ejemplos 30 y 31, mantiene la operabilidad de las composiciones de cemento durante más tiempo que el éter de policarboxilato (PCE) utilizado en el Ejemplo Comparativo 20, sin sacrificar el contenido de aire o el tiempo de fraguado, e incrementa la resistencia a la compresión. Además, como se muestra por medio del aumento de la operabilidad del Ejemplo 31 en comparación con el Ejemplo 30, una mayor cantidad de Copolímero B se comporta mejor que una menor cantidad de Copolímero B.

Tabla 8 (Fig. 9)

	Ej. 30	Ej. 31	Ej. Comp. 32
Dosis (% de cemento)	0,003	0,003	0,003
Antiespumante	TBP	TBP	TBP
Dosis (% de cemento)	0,054	0,080	---
Mezcla	Copolímero B	Copolímero B	---
Dosis (% de cemento)	0,106	0,106	0,106
Mezcla	PCE	PCE	PCE
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	601	601	600
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1370	1370	1367
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1877	1877	1874
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	271	271	270
Agua/Cemento	0,45	0,45	0,45
Arena/Agregado	0,44	0,44	0,44
Asentamiento (pulgadas)			
5 Min	8,75	8,25	8,00
30 Min	8,25	8,25	5,00
55 Min	6,50	8,50	3,00
80 Min	4,75	6,75	2,00
Contenido de aire (%)			
5 Min	1,8	1,8	2,0
80 Min	2,1	2,2	2,1
Fraguado Inicial (h)	4,2	4,4	4,3
Fraguado Final (h)	5,5	5,7	5,6

(continuación)

	Ej. 30	Ej. 31	Ej. Comp. 32
Resistencias a la compresión (psi)			
1 Día	2950	3160	2640
7 Días	5770	6400	5350
28 Días	7230	7890	6520

**Ejemplos 33, 34 y 35, y Ejemplo comparativo 36**

5

Se prepararon tres copolímeros adicionales con una relación de residuos de acrilato de hidroxietilo con respecto a los residuos de éter vinílico de polietilén glicol de 4:1. El Copolímero K y el Copolímero L tenían una relación molar de residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B (peso molecular 1.100) con respecto a los residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B (peso molecular 3.000) de 0,5 / 0,5. El Copolímero M tenía una

10

relación molar de residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente B (peso molecular 1.100) con respecto a los residuos de éter vinílico de polietilén glicol del Componente C (peso molecular 3.000) de 0,7 / 0,3.

15

Se prepararon composiciones de cemento de la muestra mediante la introducción de las mezclas y el antiespumante en el agua de la mezcla en las cantidades que figuran en la Tabla 9 a continuación. Se añadieron la piedra, el cemento y la arena en las cantidades mostradas en la Tabla 9, y se mezcló la mezcla durante cinco minutos a 20 rpm en un mezclador de tambor. Se analizó el asentamiento de una muestra de esta mezcla (duración de la prueba aproximadamente dos minutos), y se reanudó la mezcla dentro de los cinco minutos, a cuatro rpm. Se repitieron los ciclos de mezcla de 20 minutos seguidos por los ciclos de prueba de cinco minutos para generar los datos mostrados en la Tabla 9. Todas las composiciones de cemento de la muestra incluían un dispersante de éter de policarboxilato convencional en las cantidades mostradas en la Tabla 9. Las composiciones de cemento de la muestra de los Ejemplos 33 a 35 también incluían los siguientes copolímeros, respectivamente: Copolímero K, Copolímero L y Copolímero M, como se describió anteriormente.

20

25

La operabilidad de cada composición de cemento, tal como se representa por su asentamiento, se determinó de acuerdo con la norma ASTM C143, reportado en la Tabla 9, a continuación. También se determinó el contenido de aire, el tiempo de fraguado (ASTM C403), y la resistencia a la compresión (ASTM C39) de cada composición, reportado en la Tabla 9. Como se muestra en la Tabla 9 y la Fig. 10, los copolímeros en cuestión tal como se describe en el presente documento, cuando se combinan con dispersantes de éter de policarboxilato convencionales, extienden la operabilidad de la composición mucho más efectivamente que el dispersante de éter de policarboxilato convencional solo, mientras se incrementó la resistencia a la compresión del producto final y no se presentó un cambio significativo en el tiempo de fraguado ni en el contenido de aire.

30

Tabla 9 (Fig. 10)

	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35	Ej. Comp. 36
Dosis (% de cemento)	0,004	0,004	0,004	0,004
Antiespumante	TBP	TBP	TBP	TBP
Dosis (% de cemento)	0.10	0.10	0.10	---
Mezcla	Copolímero K	Copolímero L	Copolímero M	---
Dosis (% de cemento)	0,10	0,10	0,10	0,12
Mezcla	PCE	PCE	PCE	PCE
Cemento (libras/yd <sup>3</sup> )	570	570	568	568
Arena (libras/yd <sup>3</sup> )	1433	1433	1428	1428
Piedra 1 (libras/yd <sup>3</sup> )	1868	1868	1862	1862
Agua (libras/yd <sup>3</sup> )	258	258	258	258
Agua/Cemento	0,45	0,45	0,45	0,45
Arena/Agregado	0,45	0,45	0,45	0,45
Asentamiento (pulgadas)				
5 Min	8,50	9,00	9,00	9,50
30 Min	8,75	8,25	7,25	5,50
55 Min	8,00	6,00	8,00	2,50
80 Min	4,50	4,00	7,25	2,00
Contenido de aire (%)				
5 Min	1,8	1,8	2,1	2,1
80 Min	2,1	2,4	1,8	2,3
Fraguado Inicial (h)	4,3	4,6	4,7	4,4

(continuación)

	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35	Ej. Comp. 36
Fraguado Final (h)	5,5	5,8	6,0	5,8
Contenido de aire (%)				
Resistencias a la compresión (psi)				
1 Día	3380	3440	3330	2830
7 Días	6360	6350	6430	5640
28 Días	7880	8000	7750	6930

- 5 El copolímero no iónico en cuestión, a pesar de no tener afinidad inicial por las partículas de cemento, en combinación con composiciones de cemento exhibe una retención superior de la operabilidad, reduce al mínimo la necesidad de ajustar el asentamiento durante la producción y en el lugar de trabajo, minimiza los requerimientos de sobre-diseño de la mezcla, reduce la re-dosificación de reductores de agua de alto rango en el sitio de trabajo, y proporciona alta capacidad de flujo y una mayor estabilidad y durabilidad. El sistema de mezcla del copolímero en cuestión es adecuado para extender la operabilidad de las composiciones de cemento adaptadas para mezcla lista,
- 10 alto contenido de relleno, premoldeado y otras aplicaciones, tales como lechadas de pozos de petróleo.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un copolímero no iónico que comprende al menos un residuo de monómero hidrolizable y al menos un residuo de macromonómero de poliéter en un modo semicontinuo de operación en un aparato de polimerización que contiene un reactor de polimerización asociado con un dispositivo de dosificación, comprendiendo el proceso :
- 5 la introducción de al menos una porción del macromonómero de poliéter con baja reactividad (con relación al monómero hidrolizable) y agua en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable con mayor reactividad que se añade al mismo forma una mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso, opcionalmente en donde el medio acuoso está presente en la forma de una solución acuosa;
- 10 la introducción de al menos una porción del monómero hidrolizable en el dispositivo de dosificación;
- la adición de al menos una porción del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización a partir del dispositivo de dosificación;
- 15 el paso de un iniciador de polimerización por radicales libres en el reactor de polimerización antes y/o durante la adición del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización, en donde el monómero hidrolizable y el macromonómero de poliéter reaccionan en la mezcla de reacción de polimerización en medio acuoso por medio de polimerización por radicales libres con la formación del copolímero no iónico; y,
- 20 el sometimiento de la mezcla de reacción a polimerización mientras se varía por etapas o en forma continua la velocidad de adición del monómero hidrolizable y/o al menos un componente del iniciador de polimerización por radicales libres;
- en donde no se introduce monómero en el reactor de polimerización para incorporar sitios iónicos de enlazamiento del cemento en el copolímero no iónico antes de mezclar el copolímero en un ambiente acuoso alcalino.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos 70 % en moles del macromonómero de poliéter introducido inicialmente en el reactor de polimerización es convertido mediante polimerización por radicales libres.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2 en donde el monómero hidrolizable es al menos un monómero hidrolizable etilénicamente insaturado del Componente A y el macromonómero de poliéter es al menos un monómero a base de éter de polioxialquileno etilénicamente insaturado del Componente B y/o del Componente C.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 3 en donde la mezcla de reacción de polimerización contiene una porción del monómero de los Componentes B y/o del Componentes C junto con al menos una porción del Componente A antes de que comience la polimerización.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 3 o 4, en donde al menos una porción del monómero de los Componentes B y/o el Componente C pueden ser co-alimentados con el monómero de Componente A durante la adición que cambia gradualmente o en forma continua del monómero del Componente A.
- 40 6. El proceso de la reivindicación 3 que comprende añadir inicialmente el monómero etilénicamente insaturado de los Componentes B y/o C por adelantado en el reactor en toda su cantidad antes de la adición en el reactor de cualquier monómero etilénicamente insaturado del Componente A.
- 45 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, que comprende además introducir en el reactor de polimerización al menos un monómero insaturado adicional del Componente D.
- 50 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en donde se añade al menos un monómero a base de éter de polioxialquileno etilénicamente insaturado del Componente B y/o del Componente C al reactor por anticipado, y se añade al menos un monómero hidrolizable etilénicamente insaturado del Componente A al mismo con una velocidad de adición que cambia al menos una vez.
- 55 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 en donde se añade de 50 a 70 por ciento del monómero del Componente A en el reactor durante un primer periodo de reacción después del inicio de la reacción de polimerización, durante un segundo periodo de reacción la velocidad de adición del monómero del Componente A se reduce y se añade 25 a 35 por ciento del monómero del Componente A al reactor, y durante un tercer periodo de reacción se disminuye aún más la velocidad de adición del monómero del Componentes A y se añade el restante 5 a 15 por ciento del monómero del Componente A al reactor.
- 60 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde se usa un sistema iniciador redox como el iniciador de la polimerización por radicales libres.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el sistema iniciador redox es la combinación de  $H_2O_2/FeSO_4$  junto con un agente reductor.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el agente reductor comprende sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfinato de sodio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, o mezclas de los mismos.
- 5 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde un componente del sistema iniciador redox / agente reductor, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena, se pasan al reactor de polimerización después de que se ha establecido el pH de polimerización y opcionalmente, mientras se dosifica allí el monómero hidrolizable.
- 10 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde se establece el pH de polimerización en el medio acuoso de manera que, con base en el iniciador de polimerización por radicales libres usado, la formación de radicales libres por unidad de tiempo está aproximadamente en un máximo.
- 15 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el reactor de polimerización está presente como un tanque agitado en forma semicontinua.
- 20 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde al menos 80% en moles hasta al menos 90% en moles del macromonómero de poliéter introducido inicialmente en el reactor de polimerización se convierte mediante polimerización por radicales libres.
- 25 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el pH de polimerización es 4,5 a 7,1, y la temperatura del medio acuoso durante la polimerización por radicales libres es de 0 a 90 °C, opcionalmente de 10 a 35 °C.
- 30 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde se introduce inicialmente el monómero hidrolizable junto con el agua en la unidad de dosificación y se añade una solución acuosa del monómero hidrolizable desde el dispositivo de dosificación, en el reactor de polimerización.
- 35 19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde se pasa un regulador de cadena, que está opcionalmente en forma disuelta, al reactor de polimerización.
- 40 20. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde se introduce inicialmente el macromonómero de poliéter en el reactor de polimerización en una cantidad por mol de monómero hidrolizable añadido y/o dosificado de tal manera que se establece una relación molar media aritmética de residuos de monómero hidrolizable con respecto a los residuos de macromonómero de poliéter de 10:1 a 1:1, opcionalmente de 9:1 a 1:1, en el copolímero no iónico formado.
21. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que incluye el paso de un agente de transferencia de cadena en el reactor de polimerización antes y/o durante la adición del monómero hidrolizable en el reactor de polimerización.

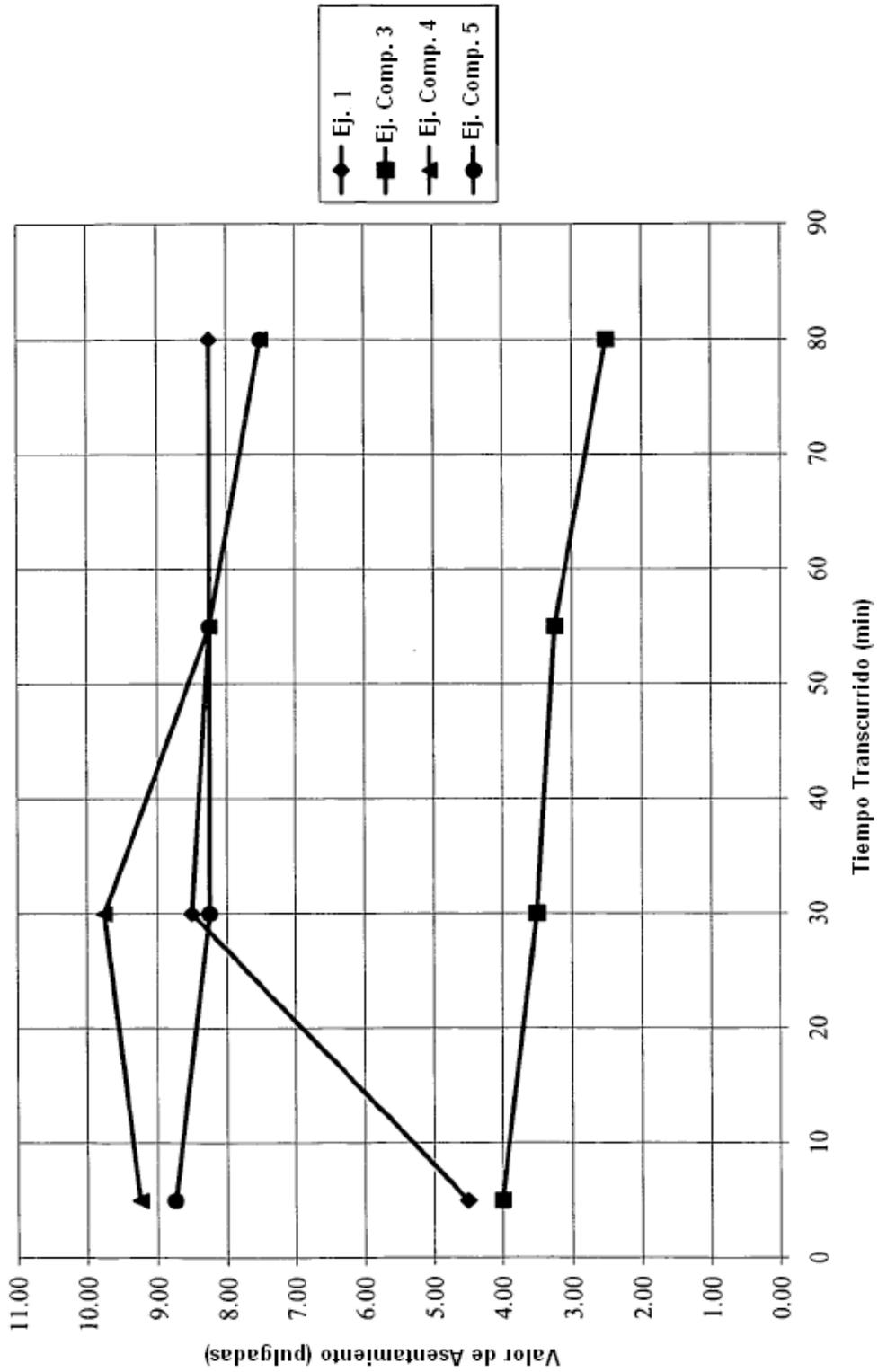


Fig. 1

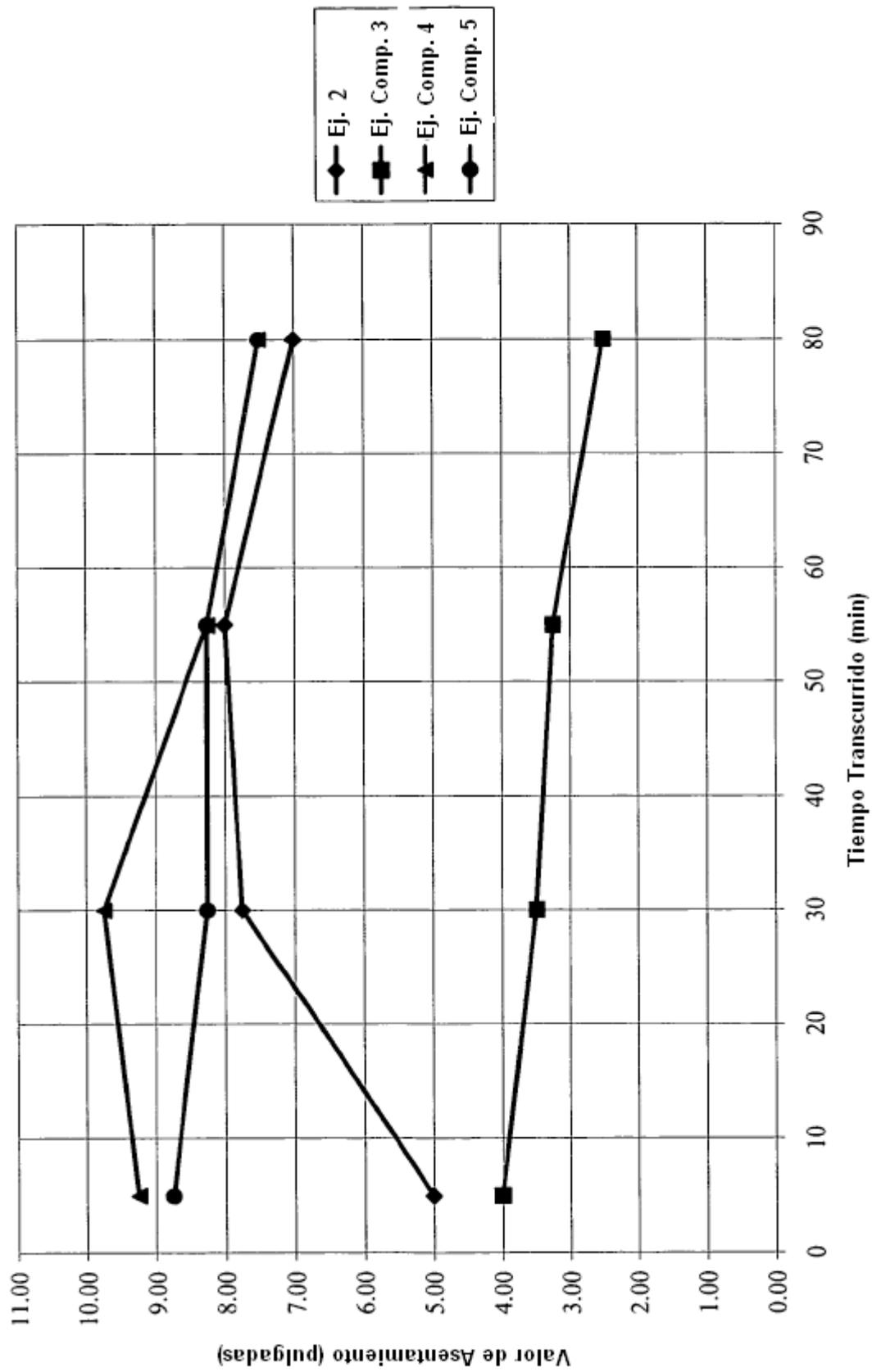


Fig. 2

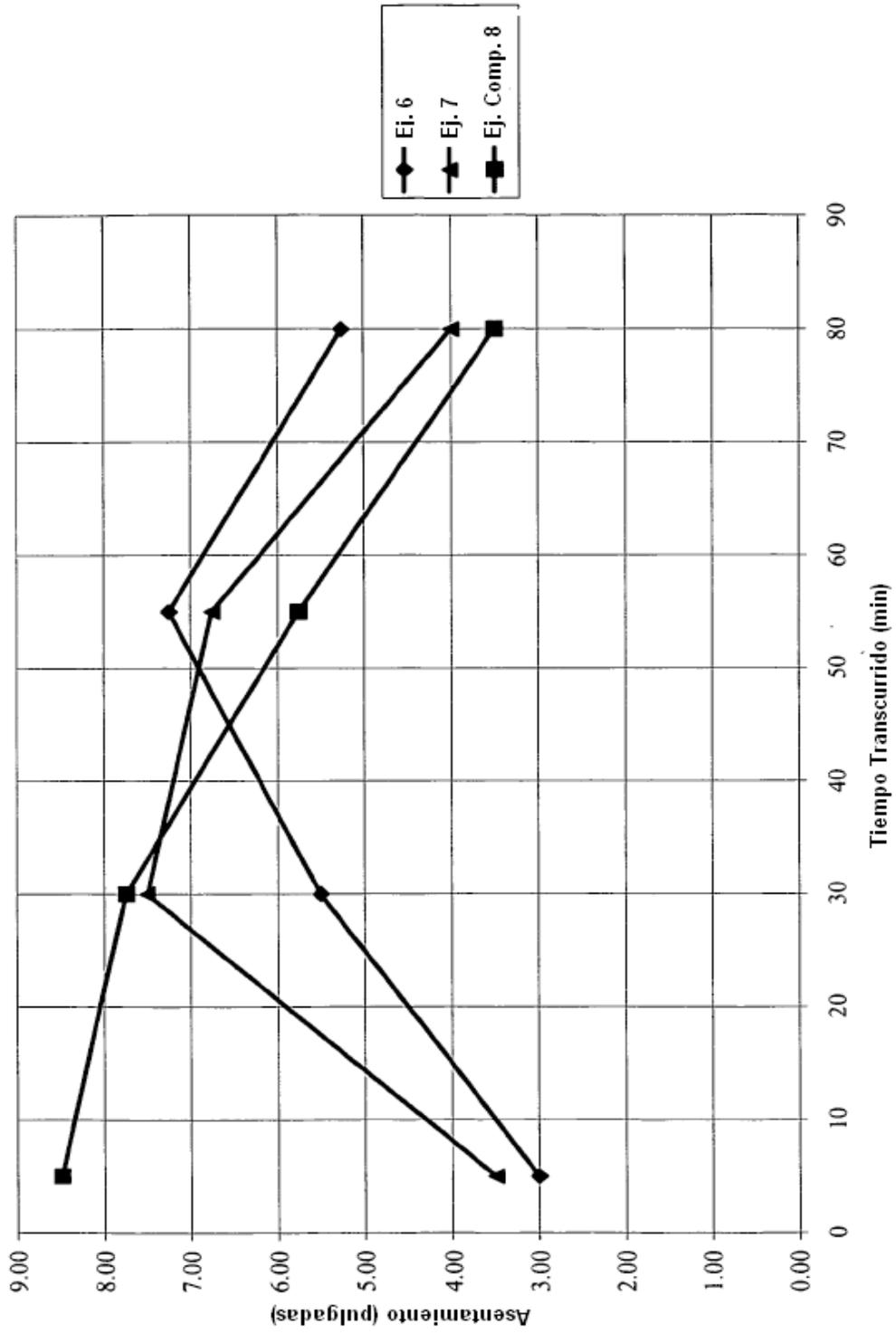


Fig. 3

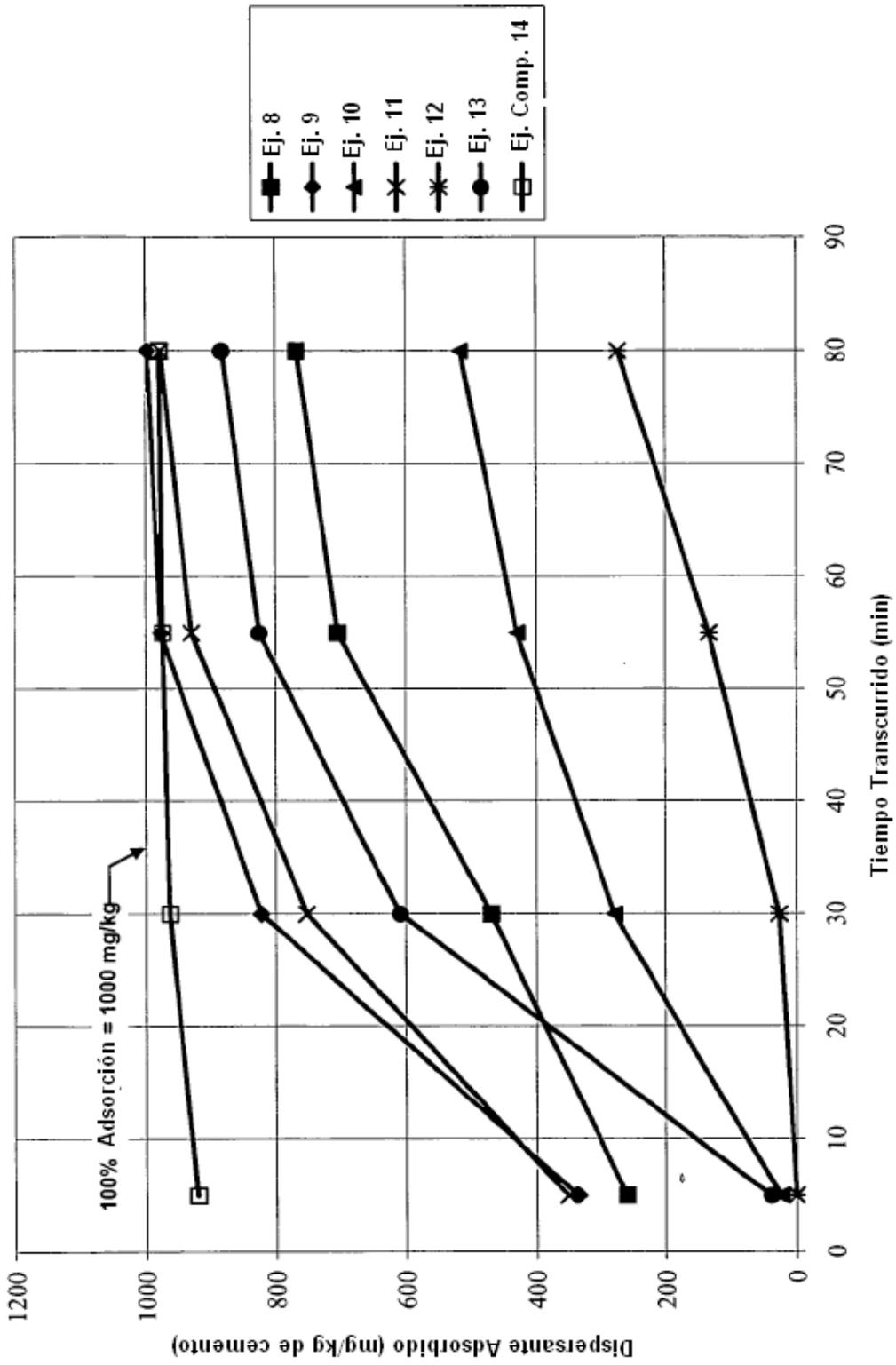


Fig. 4

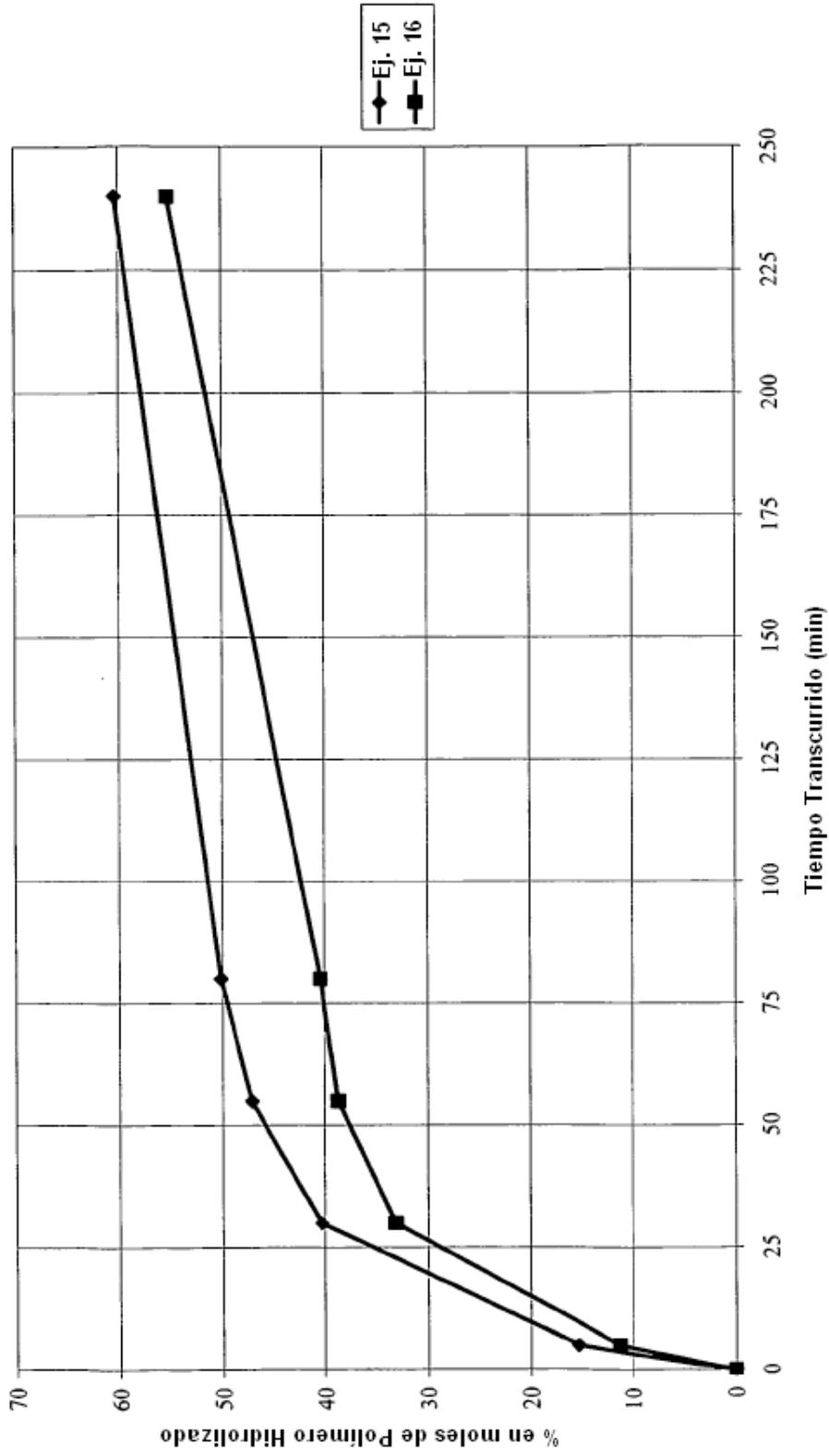


Fig. 5

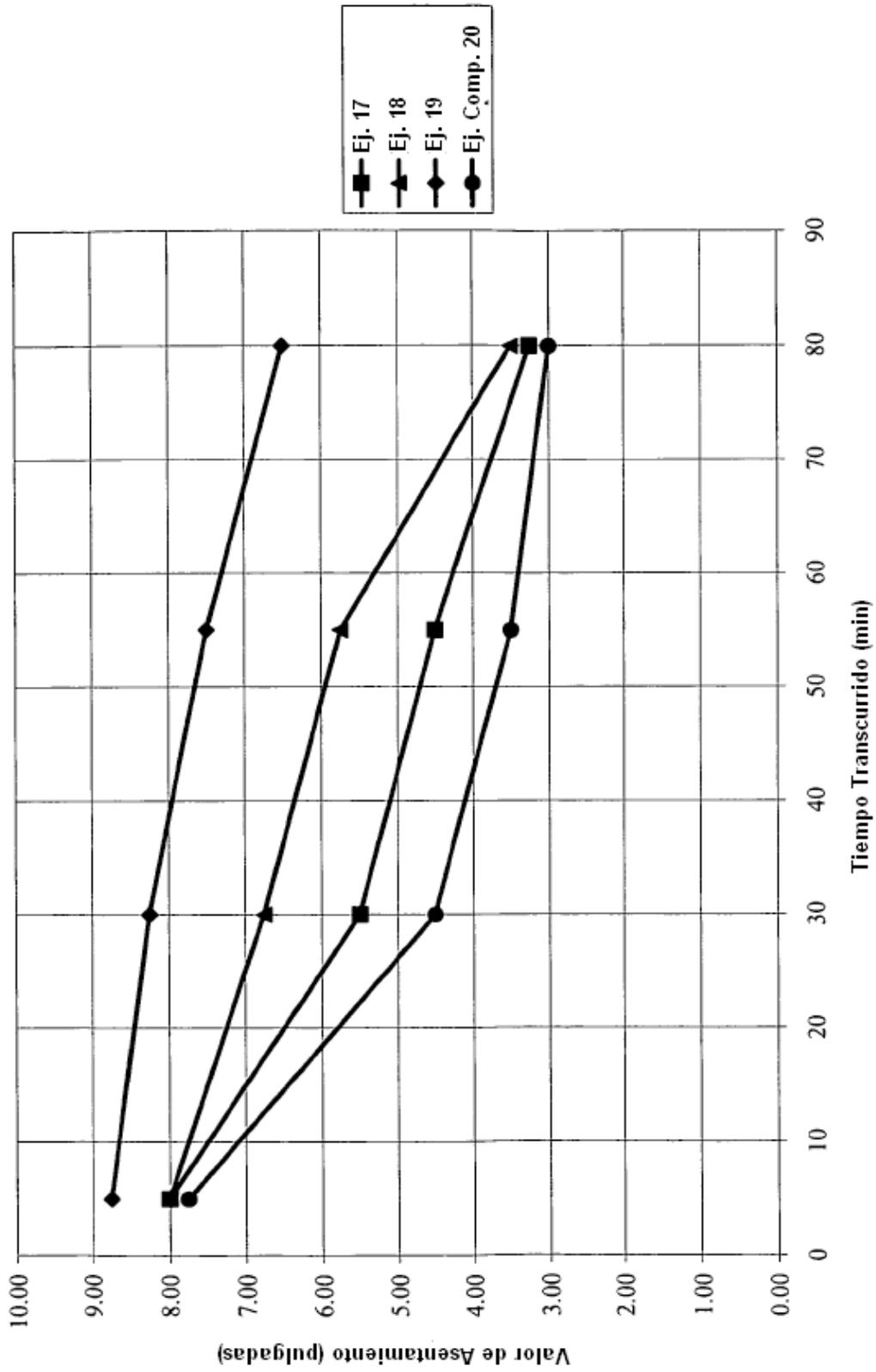


Fig. 6

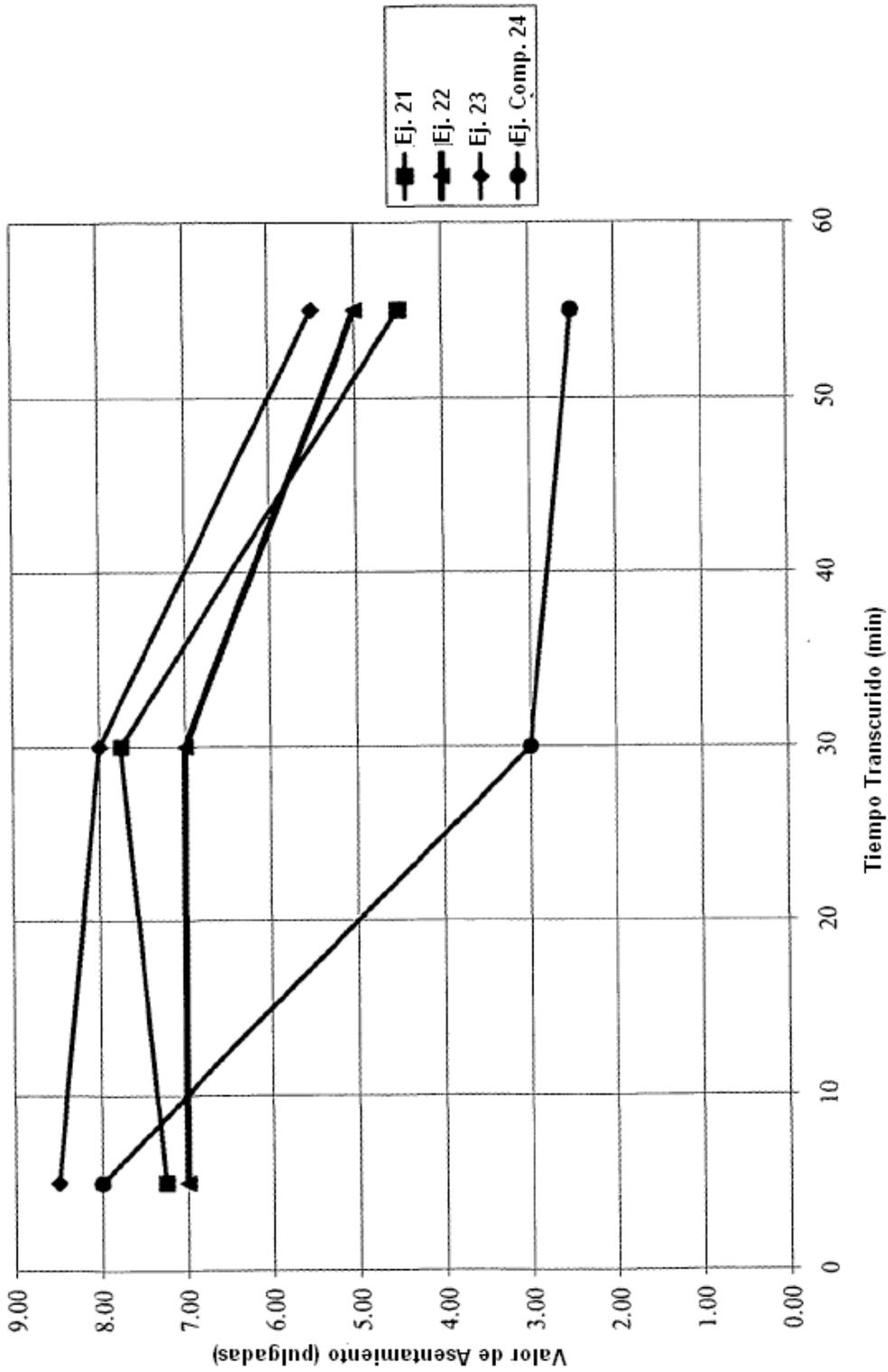


Fig. 7

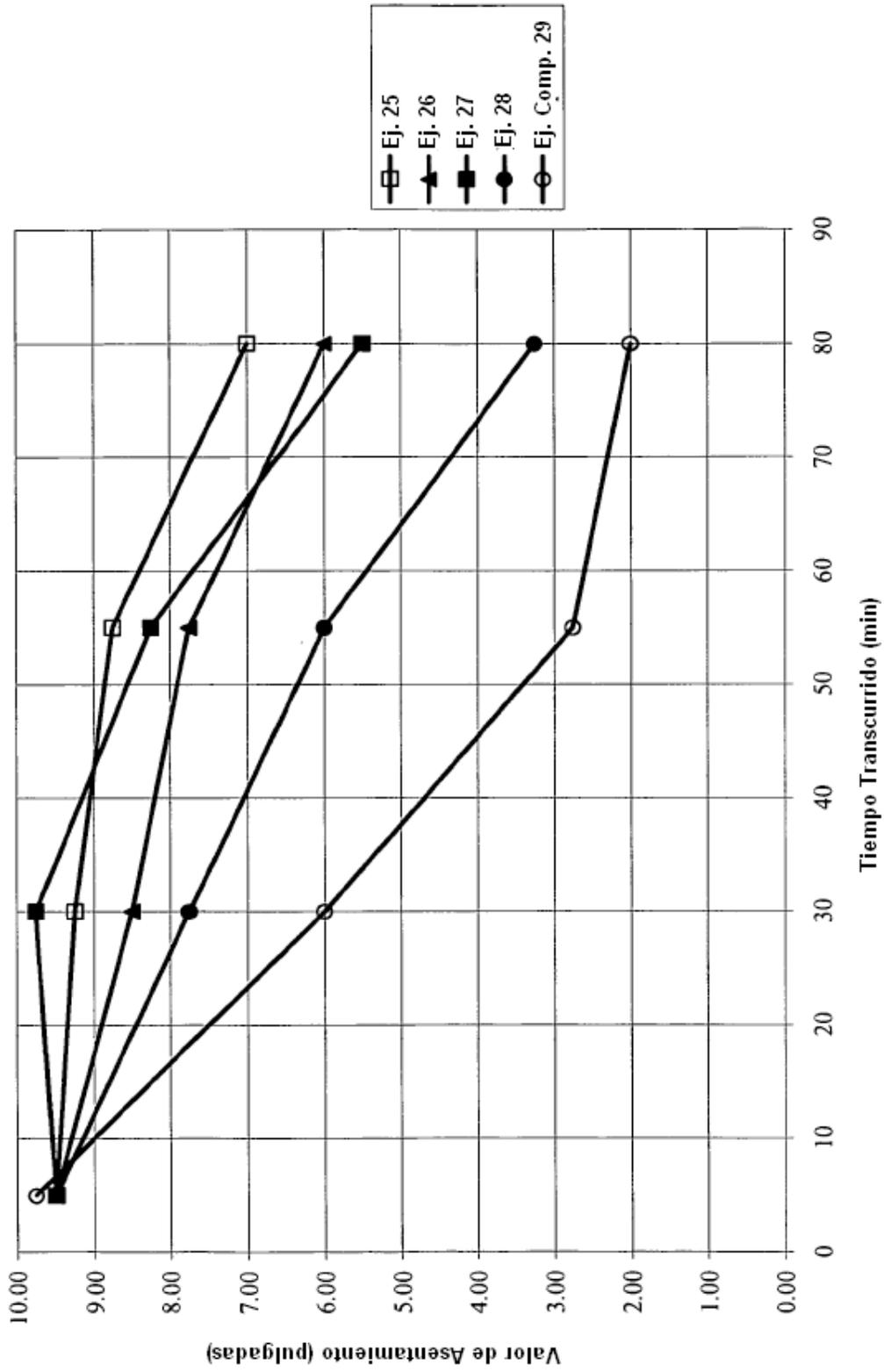


Fig. 8

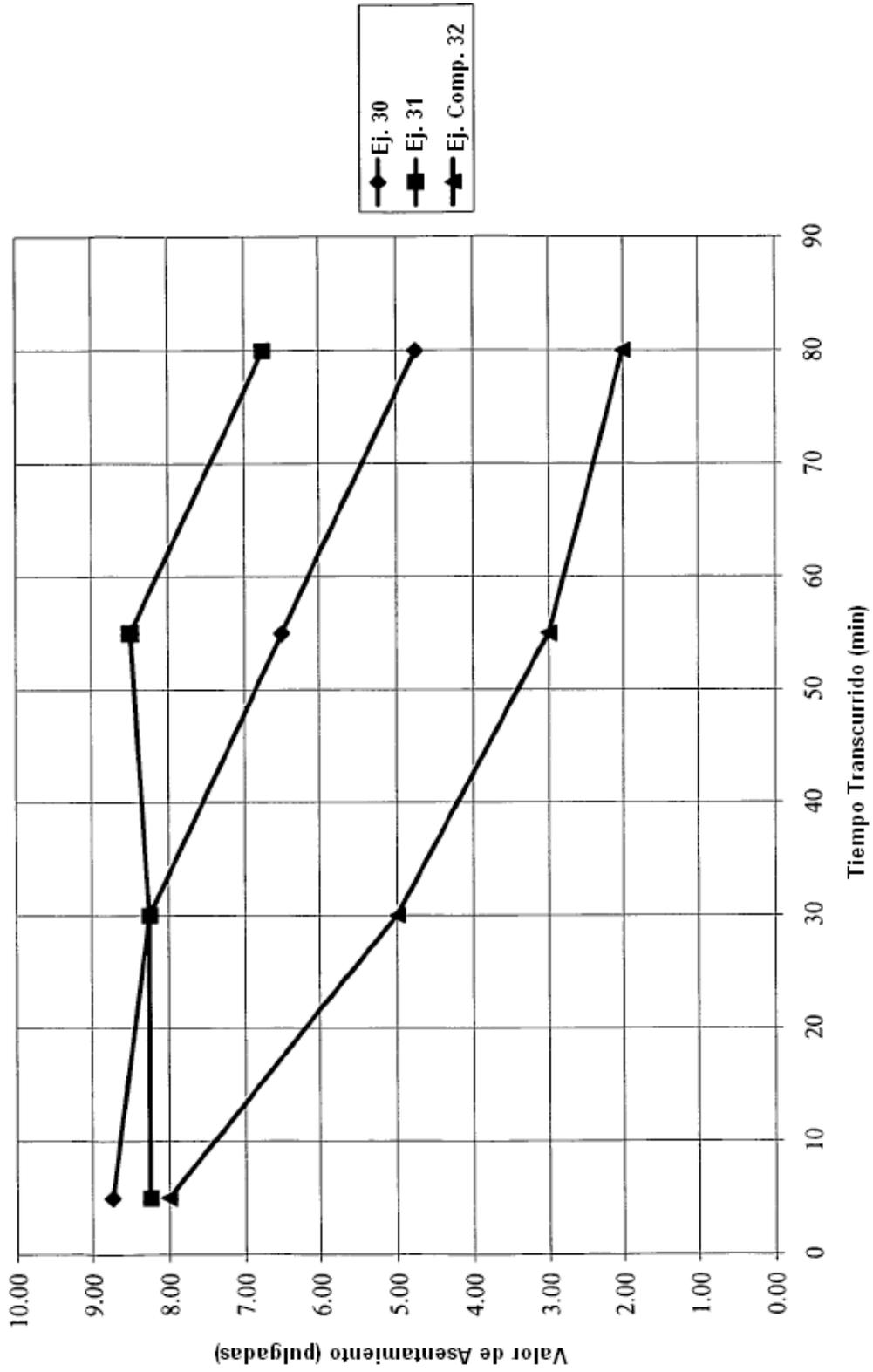


Fig. 9

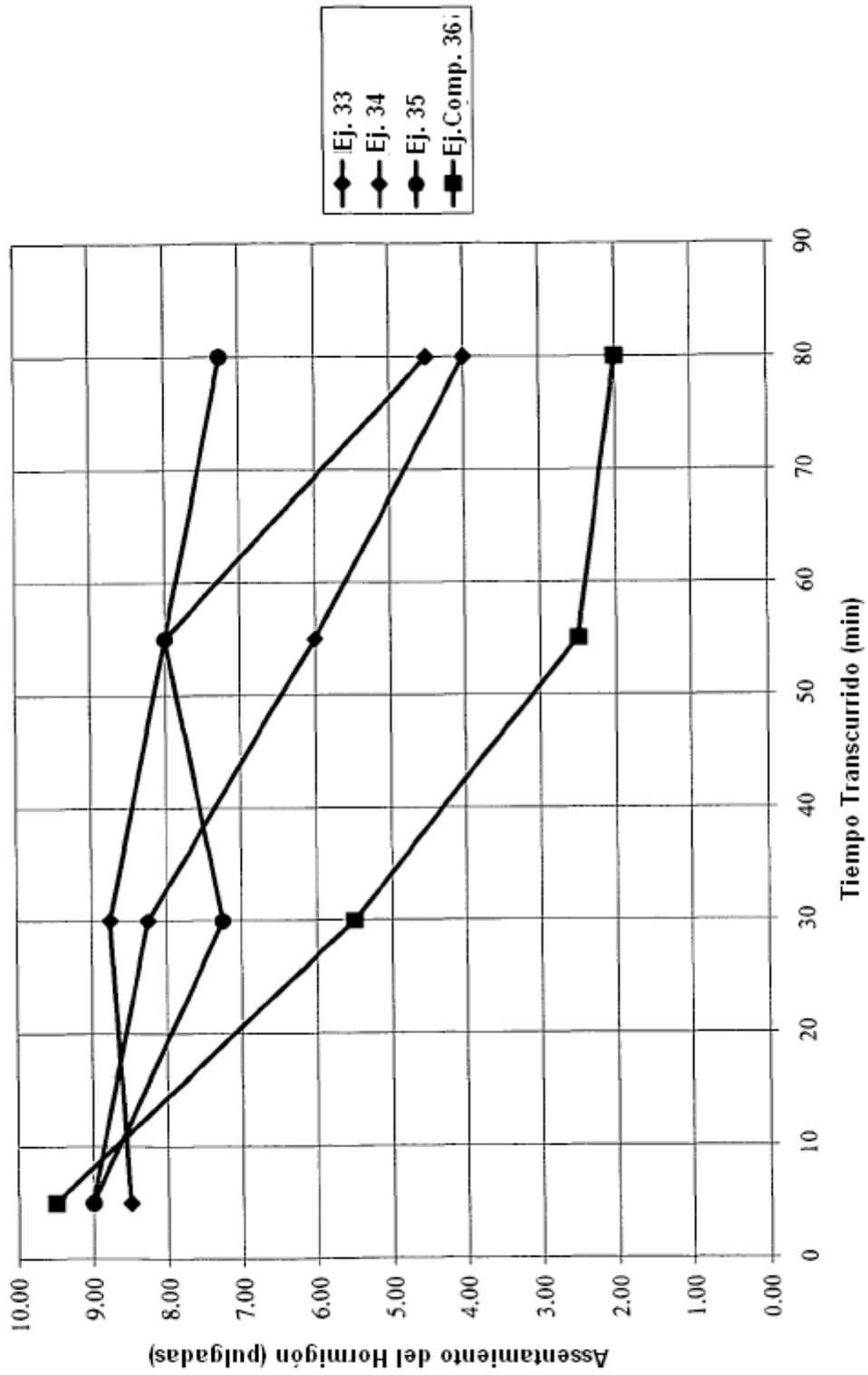


Fig. 10